Beiträge zur Kenntniss der Nitrocellulosen.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doctorwürde

vorgelegt

der hohen philosophischen Fakultät

der

Universität Zürich

von

Julius Bebie
aus Zürich.

Begutachtet von den Herren:

Prof. Dr. Werner.
Prof. Dr. Lunge.

Berlin.
Verlagsbuchhandlung von Julius Springer.
1901.

Beiträge zur Kenntniss der Nitrocellulosen.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doctorwürde

vorgelegt

der hohen philosophischen Fakultät

der

Universität Zürich

von

Julius Bebie
aus Zürich.

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

Begutachtet von den Herren:

Prof. Dr. Werner.
Prof. Dr. Lunge.

Berlin.
Verlagsbuchhandlung von Julius Springer.
1901.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41507217_0078

Meinen lieben Eltern

in herzlicher Dankbarkeit gewidmet.

Nach $3^1/_2$ jährigem Studium am eidgenössischen Polytechnikum in Zürich erwarb ich mir das Diplom als technischer Chemiker und führte daselbst im chemisch-technischen Laboratorium, wo ich zwei Jahre als Assistent thätig war, die vorliegende Arbeit aus.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. G. Lunge, auf dessen Anregung diese Untersuchung ausgeführt wurde, spreche ich auch an dieser Stelle meinen bleibenden Dank aus für die werthvolle Unterstützung, die er mir dabei in reichem Masse zu Theil werden liess.

Inhalt.

Einleitung (Nitrirungsstufen der Cellulose. Bestimmungsmethoden). A. Einfluss des Wassers auf den Nitrirungsvorgang. B. Einfluss der Schwefelsäure auf den Nitrirungsvorgang. C. Über den höchsten mittelst Salpeterschwefelsäure erreichbaren Nitrirungsgrad der Cellulose. D. Über die Löslichkeit der Nitrocellulosen in Ätheralkohol. E. Formel von Kisniemsky. F. Einfluss des Gehaltes der Salpetersäure an Untersalpetersäure auf den Stickstoffgehalt und die Ausbeute an Nitrocellulose. G. Über den Einfluss der in der Salpetersäure enthaltenen Untersalpetersäure auf die Stabilität der Schiessbaumwolle. H. Einfluss der Nitrirung bei höherem Wassergehalt auf die Stabilität der Schiessbaumwolle. I. Verhalten verschiedener Baumwollsorten bei der Nitrirung, speciell im Hinblick auf die Darstellung von Collodionwolle. K. Untersuchung käuflicher Sorten von Collodionwolle („löslicher" Nitrocellulose) für Sprenggelatine und Kunstseide. L. Über das Verhalten der Nitrocellulosen im polarisirten Lichte. M. Färbungen der Nitrocellulosen mit Jod.

Einleitung.

Nitrirungsstufen der Cellulose. Da das Moleculargewicht der Cellulose nicht bekannt ist, so muss die Zahl der theoretisch möglichen Nitrirungsstufen dahingestellt bleiben. Man hat umgekehrt aus den thatsächlich dargestellten Nitrocellulosen auf das Moleculargewicht der Cellulose zu schliessen gesucht. Wenn dies auch keinen absoluten Werth liefern konnte, so ergab es doch wenigstens einen unteren Grenzwerth für die Celluloseformel.

Eder[1]) konnte vier verschiedene Nitrirungsstufen von dem Maximum, das früher als „Trinitrocellulose" angesprochen wurde, bis zur „Mononitrocellulose" darstellen, und er verdoppelte daher die früher angenommene Celluloseformel: $C_6 H_{10} O_5$ auf $C_{12} H_{20} O_{10}$.

Vieille[2]) erhielt in denselben Grenzen acht verschiedene Nitrirungsstufen, die er unter Zugrundelegung einer abermals verdoppelten Formel als Tetra- bis Endekanitrocellulose bezeichnete. Die von Eder beschriebene „Hexanitrocellulose", die er Dodekanitrocellulose nennen würde, konnte er nicht erhalten, sondern nur eine zwischen Hexa- und Penta- liegende Nitrirungsstufe; ein weiterer Grund für ihn, die Celluloseformel $C_{24} H_{40} O_{20}$ zu schreiben.

Mendelejeff[3]) gelang es, eine in Ätheralkohol lösliche Nitrocellulose mit 12,44 Proc. Stickstoff darzustellen. Diese liegt in der Mitte zwischen der von Vieille als unlöslich bezeichneten Dekanitrocellulose und der löslichen Enneanitrocellulose und wird von ihm als einheitlicher Körper aufgefasst. Eine solche Zwischenstufe zwischen der neunfach und zehnfach nitrirten Cellulose ist aber nach der Formel C_{24} . . . ausgeschlossen. Mendelejeff verdoppelt daher die Formel nochmals und leitet die Nitrirungsstufen ab von $C_{48} H_{80} O_{40}$.

Wie sich im Verlaufe dieser Untersuchung herausgestellt hat, existirt auch eine lösliche Form der Dekanitrocellulose; aus der Löslichkeit des von Mendelejeff erhaltenen Productes allein könnte man also einen Grund zur Aufstellung der letzt erwähnten Formel nicht ableiten.

Die Formel $C_{24} H_{40} O_{20}$ entspricht ja zwar sicherlich nicht der wirklichen Grösse des Cellulosemolecüls, da aber über die letztere doch nichts Sicheres bekannt ist und da die Formel C_{24} . . . zur Charakterisirung der bis jetzt bekannten Nitrirungsstufen genügt, so dürfte es schon aus Gründen der Einfachheit räthlich sein, auf dem Gebiete der Nitrocellulosen vorläufig bei dieser Formel zu bleiben. Diese und später zu erwähnende andere Gründe bewogen uns die Vieille'sche Eintheilung und Nomenclatur einzuhalten. Wenn nichts Besonderes bemerkt ist, so sind also im Folgenden die Nitrirungsstufen immer auf die Formel C_{24} . . . bezogen.

Die Resultate der Stickstoffbestimmungen geben die französischen Chemiker regelmässig in den auf 0° und 760 mm reducirten ccm Stickoxyd, die von 1 g Substanz entwickelt werden, während man in Deutschland und England den Stickstoffgehalt meist in Procenten ausdrückt. Daher soll zur leichteren Orien-

[1]) Berliner Berichte XIII, 169.

[2]) Mémorial des poudres et salpêtres II, s. a. Comptes rendus 95, 132.

[3]) Moniteur scientifique 1897, 510.

tirung in folgender Tabelle eine Vergleichung beider Bezeichnungen gegeben werden.

Tab. I.

Name		Formel	ccm NO pro 1 g	Proc. N
Dodeka-	Nitrocellulose	$C_{24}H_{28}O_8(NO_3)_{12}$	226,27	14,14
Endeka-		$C_{24}H_{29}O_9(NO_3)_{11}$	215,17	13,47
Deka-		$C_{24}H_{30}O_{10}(NO_3)_{10}$	203,35	12,75
Ennea-		$C_{24}H_{31}O_{11}(NO_3)_9$	190,75	11,96
Okto-		$C_{24}H_{32}O_{12}(NO_3)_8$	177,19	11,11
Hepta-		$C_{24}H_{33}O_{13}(NO_3)_7$	162,36	10,18
Hexa-		$C_{24}H_{34}O_{14}(NO_3)_6$	145,93	9,15
Penta-		$C_{24}H_{35}O_{15}(NO_3)_5$	127,91	8,02
Tetra-		$C_{24}H_{36}O_{16}(NO_3)_4$	107,81	6,76

Die Nitrirungsstufen von Tetra- bis Dekanitrocellulose können mittelst Salpetersäure allein erhalten werden; zur Erreichung eines noch höheren Stickstoffgehaltes sind Gemische von Salpetersäure und Schwefelsäure erforderlich. Zur Darstellung von Nitrocellulosen im Grossen werden wohl für alle Nitrirungsstufen Gemische beider Säuren angewandt; es ist daher auch in vorliegender Arbeit fast ausschliesslich diese Nitrirungsart zur Verwendung gekommen.

Wir haben die wichtigsten Factoren, die beim Nitrirungsvorgange in Betracht kommen, einer genaueren Untersuchung unterzogen und in Zusammenhang damit die Bedingungen festgestellt, die zur Darstellung der verschiedenen Nitrirungsstufen nothwendig sind. Ob manches von dem hier als neu Mitgetheilten in dieser oder jener Fabrik schon bekannt ist, können wir natürlich nicht wissen, und kommt auch für die nicht in solche Fabriksgeheimnisse Eingeweihten nicht in Betracht.

Über die angewandten Bestimmungsmethoden möge zunächst noch einiges angeführt werden.

Bestimmung des Stickstoffs. Für diesen Zweck wurden die Producte in dem von Lunge und Weintraub[4]) beschriebenen Apparate getrocknet. Damals wurde bei 40° getrocknet; da aber nach unserer Beobachtung bei 40° gewöhnlich schon eine minimale Zersetzung eintritt, indem die vorgelegte Schwefelsäure 2—3 Tropfen $^1/_{10}$ N.-Chamäleon verbraucht, so wurde, obschon dies nachgewiesenermaassen die Resultate nicht zu beeinflussen vermochte, doch versucht, auch diese spurenweise Zersetzung zu vermeiden. Bei 30—32° war in der That niemals eine solche zu bemerken, und es wurde daher stets bei dieser Temperatur getrocknet.

Die Stickstoffbestimmungen wurden in Lunge's Gasvolumeter ausgeführt[5]). Die Auflösung der Nitrocellulose in concentrirter Schwefelsäure konnte in den meisten Fällen im Trichter des Zersetzungsgefässes selbst vorgenommen werden, nur bei einigen ganz kurzfaserigen Producten geschah dies in besonderen Wägegläschen. Die Auflösungsdauer ist auch abhängig von der physikalischen Beschaffenheit des Materials. So lange die Structur der Cellulose erhalten bleibt, ist im Allgemeinen zur vollständigen Lösung nur kurze Zeit erforderlich. Bei compacten Producten dagegen, die der Schwefelsäure eine kleine Oberfläche bieten, kann es bis zu 20 Stunden dauern. Durch Verwendung des schon vor längerer Zeit von Lunge für diesen Zweck verwendeten Schwanenhalstrichterchens ist aber jede Spur von Verlusten ausgeschlossen. Zur Ausspülung des Trichterchens kann concentrirte oder auch ein wenig verdünnte Schwefelsäure verwendet werden. Nach Williams[6]) fallen allerdings bei Anwendung der letzteren die Resultate etwa um 0,2 Proc. höher aus. Er führt dies auf die durch die Mischung der verdünnten mit der concentrirten Schwefelsäure bewirkte Temperaturerhöhung zurück und nimmt an, dass ohne dieselbe, also bei Anwendung von nur concentrirter Schwefelsäure, die Zersetzung eine unvollständige sei. Dies konnte von uns nicht bestätigt werden. Vergleichende Analysen ergaben bei Anwendung von concentrirter ebenso wie von verdünnter Schwefelsäure dieselben Resultate. Es gab auch bei Verwendung von nur concentrirter Säure der nach der Entwickelung und Entfernung des Stickoxydes bleibende Rückstand bei weiterer Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure keine Gasentwickelung mehr, was doch bei der Richtigkeit der Annahme von Williams der Fall sein müsste.

Die bei den eben erwähnten Vergleichen erhaltenen Resultate sollen hier angeführt werden, weil sie zugleich einen Beweis für die grosse Genauigkeit dieser Methode liefern. Alle unsere Bestimmungen variiren selten um mehr als 0,3 ccm pro 1 g, was in den Procenten nur etwa $^2/_{100}$ ausmacht.

Tab. II.

Auswaschen mit	ccm NO pro 1 g	Proc. N	Mittel
conc. Schwefelsäure	212,15	13,302	13,290
	211,78	13,278	
verdünnter Schwefelsäure	211,70	13,273	13,282
	211,98	13,291	

Bestimmung der Löslichkeit in Ätheralkohol. Für diese Bestimmung sind zwei Methoden in Gebrauch. Nach der einen

[4]) Zeitschrift für angewandte Chemie 1899, S. 442.

[5]) Lunge, Chem.-techn. Untersuchungsmethoden Bd. II, 478.

[6]) Moniteur scientifique 1899, 820.

wird das Product längere Zeit mit Äteralkohol behandelt, das Ungelöste abfiltrirt, gewaschen, getrocknet und gewogen. Auf diese Weise können aber nur dann richtige Resultate erhalten werden, wenn bloss wenige Procente löslicher Bestandtheile vorhanden sind. Bei grossen Löslichkeiten lässt sich die Collodionlösung schwierig filtriren und es wird in Folge dessen ein vollständiges Auswaschen des unlöslichen Theiles unmöglich, insbesondere wenn dieser durch die Wirkung des Ätheralkohols eine gallertige Consistenz angenommen hat.

In diesen Fällen ist die andere Methode[7]) (sog. englische Vorschrift) zu verwenden. Die Nitrocellulose wird dabei in geschlossenen Cylindern mit einem bestimmten Quantum Ätheralkohol behandelt. Nachdem sich das Ungelöste abgesetzt hat, wird von der überstehenden, klaren Flüssigkeit ein aliquoter Theil abpipettirt, eingedampft und bei 50° bis zur Gewichtsconstanz getrocknet. Das Collodion scheidet sich dabei als zähe, zusammenhängende Masse aus, die nur schwierig vom Ätheralkohol vollständig zu befreien ist. In Folge dessen fallen die Resultate zu hoch aus. Bei vollständig löslichen Producten wurde gewöhnlich 102—103 Proc. gefunden. Es wurde daher versucht, die Nitrocellulose in fein vertheilter flockiger Form abzuscheiden; dies wurde auch erreicht durch Zufügen von Wasser vor dem Eindampfen, und zwar unter gutem Umrühren bis zur bleibenden Trübung. Auf diese Weise konnten dann genaue Resultate erhalten werden.

Wo nichts Besonderes bemerkt ist, beziehen sich in der Folge die angeführten Resultate auf ein Gemisch von drei Theilen Äther (spec. Gew. 0,720) und einem Theile Alkohol (spec. Gew. 0,810). Dieselben Ergebnisse können aber, wie später noch gezeigt werden soll, noch auf zahlreiche andere Mischungsverhältnisse direct übertragen werden.

Über Bestimmung von unveränderter Cellulose und Oxycellulose vgl. Abschn. B.

A. Einfluss des Wassers auf den Nitrirunsvorgang.

Die Hauptfactoren bei der Darstellung der Nitrocellulose sind die gegenseitigen Verhältnisse von Salpetersäure, Schwefelsäure und Wasser. Das Mengenverhältniss dieser drei Körper bestimmt in erster Linie das Resultat der Nitrirung. Seitdem nun verschiedene Nitrirungsstufen der Cellulose eine grosse industrielle Anwendung gefunden haben, hat sich das Bedürfniss herausgestellt, die verschiedenen Mischungsverhältnisse jener drei Körper in ihrem Einflusse auf den Nitrirungsvorgang möglichst genau zu kennen. Es ist natürlich nicht möglich, alle die zahllosen möglichen Combinationen einzeln zu untersuchen; durch zahlreiche systematisch angelegte Versuchsreihen sollte es aber gelingen, einen sicheren Einblick in diese complicirten Verhältnisse zu gewinnen.

Es war Vieille[8]), der zuerst in dieser Absicht eine Untersuchung vornahm. Er ging dabei aus von einer Schwefelsäure vom spec. Gew. 1,832 und gab zu einem Theile derselben wechselnde Mengen einer Salpetersäure vom spec. Gew. 1,316. In zwölf verschiedenen Verhältnissen erhielt er auf diese Weise Nitrocellulosen mit Stickoxyd-Ausbeuten von 132,7—195,9 ccm NO. Bei dieser Art der Nitrirung sind also zwei Grössen variabel, Salpetersäure und Wasser, und die erhaltenen Resultate sind daher als die Wirkung je zweier Factoren zu betrachten. Dasselbe ist zu bemerken von den später von Bruley[9]) ausgeführten Versuchen. Seine Resultate gestatten bereits einen Überblick über den Einfluss einer grossen Zahl der in Frage kommenden Combinationen von Salpetersäure, Schwefelsäure und Wasser, dagegen ist die absolute Wirkung jedes einzelnen dieser drei Factoren nur in beschränktem Maasse daraus ersichtlich. Die Kenntniss derselben müsste aber für weitere Untersuchungen von Werth sein, und eine solche zu erlangen war das Ziel des ersten Theiles dieser Arbeit.

Zunächst handelte es sich also darum, den Einfluss des Wassers auf den Nitrirungsvorgang in möglichst unzweideutiger Weise zu bestimmen, zu welchem Zwecke der folgende Weg eingeschlagen wurde.

Das angewandte Nitrirgemisch bestand aus gleichen Gewichtstheilen Schwefelsäure 1,83 und Salpetersäure 1,5 (frei von niedrigeren Stickoxyden). Gleiche Theile desselben wurden nun mit wechselnden Mengen Wasser versetzt. In sämmtlichen Nitrirgemischen war also das Verhältniss von Salpetersäure zu Schwefelsäure dasselbe. Auch die übrigen Factoren, wie Temperatur, Nitrirungsdauer, Verhältniss der Cellulose zu der im Nitrirgemisch enthaltenen Salpetersäuremenge, wurden möglichst constant gehalten. Variabel war also nur der Wassergehalt und die Resultate sind daher lediglich auf die Wirkung dieses einen Factors zurückzuführen.

Die Temperatur war die jenige der Umgebung, d. Z. 16—18° C.; die Nitrirungsdauer betrug

[7]) Lunge, Chem.-techn. Untersuch.-Methoden Bd. II, 483.

[8]) Mémorial des poudres et salpêtres, Tome II, 217.

[9]) Mémorial des poudres et salpêtres, Tome VIII, 111.

24 Stunden. Das angewandte Cellulosematerial war „chemisch reine Verbandwatte“. Diese wurde noch mit verdünnter Sodalösung gekocht, gut ausgewaschen und zuletzt mit Alkohol und Äther behandelt, vor der Nitrirung sodann bei 100° getrocknet und im Exsiccator erkalten gelassen. Die Nitrirung wurde im Allgemeinen in weithalsigen, gut verschliessbaren Glascylindern vorgenommen, bei Nitrirungen bei erhöhter Temperatur dagegen in dem von Lunge und Weintraub[10]) beschriebenen Apparate.

Nach 24 Stunden wurde das Nitrirgemisch abgegossen, das Nitrirungsproduct auf einer Porzellannutsche durch Presssen von der Hauptmenge der anhaftenden Säure befreit und hierauf in kleinen Portionen in viel kaltes Wasser eingetragen, dann auf eine Nutsche gebracht, einige Zeit mit kaltem Wasser behandelt und schliesslich während etwa 2 Tagen möglichst oft mit heissem Wasser übergossen.

Die Untersuchung der erhaltenen Producte erstreckte sich auf Stickstoffgehalt, Löslichkeit in Ätheralkohol und Verhalten im polarisirten Lichte. Ausserdem geben wir die jedesmalige Ausbeute an Nitrocellulose aus 100 Theilen angewandter reiner Cellulose.

Folgende Tabelle enthält die Resultate dieser ersten Versuchsreihe, sowie die Analysen der entsprechenden Nitrirgemische. Diese wurden nach der allgemein üblichen Methode ausgeführt. Die eine Probe ergab durch Titration die Gesammtacidität, die andere nach Abdampfen der Salpetersäure auf dem Wasserbade die Schwefelsäure; der Salpetersäuregehalt wird aus der Differenz ermittelt.

Tab. III.

Versuch	ccm NO pro 1 g	Proc. N	Löslichkeit in Aeth.-Alk. (3 : 1)	Ausbeute	Nitrirungsgemisch		
					Schwefelsäure SO_4H_2	Salpetersäure HNO_3	Wasser H_2O
1	217,73	13,65	1,50	177,5	45,31	49,07	5,62
2	210,68	13,21	5,40	176,2	42,61	46,01	11,38
3	203,49	12,76	22,00		41,03	44,45	14,52
4	200,58	12,58	60,00	167,0	40,66	43,85	15,49
5	196,35	12,31	99,14	159,0	40,14	43,25	16,61
6	192,15	12,05	99,84	153,0	39,45	42,73	17,82
7	184,78	11,59	100,02	156,5	38,95	42,15	18,90
8	174,29	10,93	99,82	144,2	38,43	41,31	20,26
9	155,73	9,76	74,22	146	37,20	40,30	22,50
10	148,51	9,31	1,15	138,9	36,72	39,78	23,50
11	133,94	8,40	0,61	131,2	35,87	38,83	25,30
12	103,69	6,50	1,73		34,41	37,17	28,42

Es sei hier übrigens ein für alle Mal bemerkt, dass die in dieser Arbeit angeführten Zahlen in allen Fällen zum mindesten aus zwei gut übereinstimmenden Versuchen hervorgegangen sind.

[10]) Zeitschrift für angew. Chemie 1899, S. 442.

Die erhaltenen Nitrirungsproducte stellen im Allgemeinen keine einheitlichen Körper dar, sondern Gemische verschiedener Nitrocellulosen. Bei den in Ätheralkohol nur theilweise löslichen Producten weist schon diese Eigenschaft mit Sicherheit darauf hin; dies wurde denn auch benutzt, um wenigstens eine theilweise Trennung der Nitrirungsproducte durchzuführen. Allerdings kann der lösliche wie auch der unlösliche Theil wiederum aus einem Gemische verschiedener Nitrocellulosen bestehen; es stellte sich aber öfters heraus, dass — wenigstens dem Stickstoffgehalt nach zu schliessen — eine oder beide der Componenten einheitlicher Natur waren. Bei jenen Producten, die von löslichen bez. unlöslichen Bestandtheilen nur wenige Procente enthielten, musste auf eine getrennte Untersuchung beider Theile wegen Mangel an Material verzichtet werden und es wurde dann nur derjenige Theil für sich untersucht, welcher in vorwiegender Menge vorhanden war, der Stickstoffgehalt des andern Theiles dagegen durch Rechnung ermittelt.

Ist z. B. der Stickstoffgehalt des unlöslichen Theiles bestimmt worden und setzen wir:

a = ccm NO pro 1 g des Gemisches,
b = ccm NO pro 1 g des unlöslichen Theiles,
c = Löslichkeit in Aether-Alkohol (Procente)

So ergiebt sich daraus der Stickstoffgehalt d des löslichen Theiles zu

$$d = \frac{100\,(a - b) + b \cdot c}{c}$$

Ist umgekehrt der Stickstoff im löslichen Theile = d bestimmt worden, so findet man den Stickstoffgehalt b des Unlöslichen:

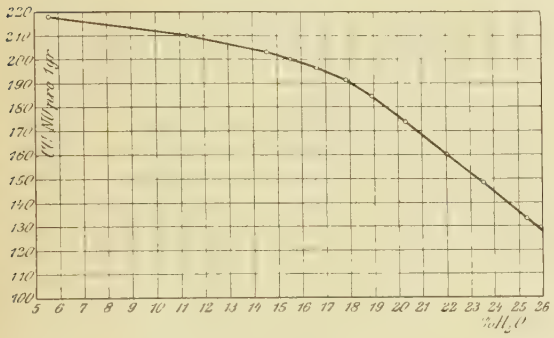
$$b = \frac{100\,a - d \cdot c}{100 - c}$$

Es ist aber zu berücksichtigen, dass die Löslichkeitsbestimmung keine sehr scharfe ist, insbesondere bei geringem Gehalte an löslichen Bestandtheilen, und dass daher diesen indirecten Stickstoffbestimmungen nicht dieselbe Genauigkeit zugeschrieben werden kann wie den directen. Um einen bessern Einblick in die Nitrirungsvorgänge zu gewinnen, können dieselben aber immerhin ganz gute Dienste leisten.

Versuch 1 ergab ein Product mit auffallend hohem Stickstoffgehalt. Obschon das Nitrirgemisch 5,6 Proc. Wasser enthielt, also nicht zu den concentrirtesten gehört, wurde der von Vieille als Maximum bezeichnete Stickstoffgehalt von 214 ccm noch um ein geringes überschritten. In dem Abschnitt C. „Über den höchsten durch Gemische von Salpetersäure und Schwefelsäure zu erreichenden Nitrirungsgrad“ wird dieses Resultat seine Erklärung finden. Der Stickstoffgehalt des mit Äther-

alkohol extrahirten Productes war nur wenig höher, nämlich 218,00, derjenige des löslichen Theiles berechnet sich zu 200,00 ccm NO.

Die Vergrösserung des Wassergehaltes hat anfänglich — bis zu etwa 11 Proc. — nur eine geringe Verminderung im Stickstoffgehalte zur Folge. Aus der graphischen Darstellung der Resultate wird der allmählich sich steigernde Einfluss des Wassergehaltes deutlich ersichtlich. Der Wassergehalt der Nitrirgemische ist auf der Abscisse, der Stickstoffgehalt der entsprechenden Nitrirungsproducte auf der Ordinate aufgetragen.



Schaulinie 1.

Der unlösliche Theil des in Versuch 2 erhaltenen Productes zeigt einen Stickstoffgehalt, nahe dem der Endekanitrocellulose, nämlich 213,25 ccm, derjenige des löslichen Theiles berechnet sich zu 181,4 ccm.

Versuch 3. liefert ein Product mit einem Stickstoffgehalt übereinstimmend mit demjenigen der Dekanitrocellulose. Die nur theilweise Löslichkeit zeigt aber, dass kein einheitlicher Körper vorliegt. Der lösliche Theil erwies sich als Oktonitrocellulose (177 ccm NO), während der unlösliche Theil einen Stickstoffgehalt von 211,5 ccm ergab (berechnet 211,00). Derjenige des Gemisches stimmt dann zufällig mit jenem der Dekanitrocellulose. Es zeigt dies deutlich, dass der Stickstoffgehalt allein nicht genügt, um ein Nitrirungsproduct zu charakterisiren. Die Eigenschaften einer Nitrocellulose, deren Stickstoffgehalt auf eine bestimmte Nitrirungsstufe passt, dürfen daher nicht — wie es öfters geschehen ist — ohne Weiteres auf diese selbst übertragen werden.

Die obigen Versuche zeigen eine ziemlich grosse Differenz im Nitrirungsgrade der beiden Componenten (löslicher und unlöslicher Theil). Es dürfte dies hauptsächlich auf die während des Verlaufes der Reaction eintretende Verdünnung des Nitrirgemisches zurückzuführen sein. Diese wird bewirkt theils durch Entzug von Salpetersäure, theils durch das entstehende Reactionswasser. Wie sich aber gerade bei dieser Versuchsreihe herausgestellt hat, vermögen Differenzen im Wassergehalte von nur wenigen Procenten schon erheblich verschiedene Nitrirungsgrade hervorzubringen, und es ist daher leicht verständlich, dass bei den Nitrirungen keine einheitliche Körper, sondern Gemische verschiedener Nitrocellulosen entstehen. Je grösser die Menge des Nitrirgemisches im Verhältniss zu derjenigen der Cellulose, um so geringer ist die absolute Veränderung in der Zusammensetzung desselben, und um so weniger wird dieselbe also den Nitrirungsvorgang zu beeinflussen vermögen. Es hat sich denn auch herausgestellt, dass das Verhältniss zwischen der Menge der Cellulose und jener des Säuregemisches eine nicht unwesentliche Rolle spielt.

Mit 16,6 Proc. Wasser (Versuch 5) erhalten wir ein vollständig lösliches Product und gelangen damit zu der Gruppe der Collodionwollen. Wie aus dem Verlaufe der Curve ersichtlich ist, wird die Wirkung des Wassers immer intensiver; von etwa 18 Proc. an nimmt mit zunehmendem Wassergehalte der Stickstoffgehalt sehr rasch ab. Die Gruppe der löslichen Nitrocellulosen zwischen 170 und 196 ccm ist begrenzt durch einen Unterschied im Wassergehalte von nur 4 Proc., und zwar durch das Intervall von etwa 16,5—20,5 Proc. Zwischen Versuch 7. und 8. liegt die für die Industrie bedeutsame Oktonitrocellulose (typische Collodionwolle) mit einem Stickstoffgehalt von 177,2 ccm. Durch Interpoliren aus der Curve ergab sich der zugehörige Wassergehalt zu 19,5 Proc. Dies wurde denn auch durch den Versuch bestätigt, indem ein Nitrirgemisch mit 19,42 Proc. Wasser (und natürlich demselben Verhältniss Salpetersäure zu Schwefelsäure wie bei dieser Versuchsreihe) zu der gewünschten Nitrirungsstufe führte, die man demnach auf dem hier gezeigten Wege jedesmal sicher erreichen wird.

Bei dieser Gelegenheit müssen wir auf die von Wyss-Naef[11]) veröffentlichten Mittheilungen über die Fabrication der Zellstoffseide zu Besançon zurückkommen. Darnach soll die Collodionwolle durch vier- bis sechsstündige Behandlung der Cellulose mit einem Gemische von 85 Theilen Schwefelsäure und 15 Theilen rauchender Salpetersäure hergestellt werden; zwar wird nicht ausdrücklich concentrirte Schwefelsäure erwähnt, es kann aber nur solche gemeint sein, denn es wird nachher von der starken Wasseranziehung des Nitrirungsgemisches gesprochen. Zudem ist es bei einem technischen Verfahren schon

[11]) Zeitschr. für angew. Chemie, 1899, S. 469.

aus ökonomischen Gründen ausgeschlossen, dass, wenn man bei Säuregemischen die eine der beiden Säuren concentrirt, die andere in bestimmtem Grade verdünnt verwenden muss, man gerade die theurere Salpetersäure in der concentrirten Form, die billigere Schwefelsäure aber in der verdünnten anwenden sollte. Das specifische Gewicht der Salpetersäure ist aber a. a. O. zu 1,52 angegeben; unter Schwefelsäure muss daher ebenfalls concentrirte Säure verstanden werden.

Diese Angaben sind auch in das kürzlich von Dr. Süvern herausgegebene Buch „Die künstliche Seide“ übergegangen. Lunge und Weintraub[12]) konnten aber auf diese Weise keine Collodionwolle erhalten. Das von ihnen nach der Vorschrift von Wyss-Naef dargestellte Product enthielt nur 19 Proc. löslicher Bestandtheile, zudem war die Nitrirung keine vollständige, indem unter dem Polarisationsmikroskop noch unveränderte Cellulose nachzuweisen war. Die Nitrirung wurde bei Zimmertemperatur ausgeführt. Wie wir seitdem vernommen haben, wird aber in der Kunstseidefabrikation bei etwas erhöhter Temperatur nitrirt. Da die Schwefelsäure in grossem Überschusse zugegen ist, so war es nicht ausgeschlossen, dass bei diesem Säuregemisch durch Erhöhung der Temperatur wesentlich andere Resultate erhalten werden können. Es wurden daher in dieser Richtung noch einige Versuche zur Ergänzung derjenigen von L. und W. ausgeführt, aber, wie folgende Tabelle zeigt, mit gleichem Misserfolge.

Tab. IV.

Temp.	Nitrirdauer	ccm NO pro 1 g	Löslichkeit	Ausbeute
30°	4 Std.	199,89	17,14	160,2
40°	7 -	209,20	15,54	143,1

Die erhaltenen Nitrirungsproducte sind also ebenfalls nur zu einem kleinen Theile löslich, dagegen ist hier, im Gegensatz zu der Nitrirung bei gewöhnlicher Temperatur, die Nitrirung eine vollständige. Es blieb keine unangegriffene Cellulose mehr zurück. Im polarisirten Lichte erschienen die Fasern schwach stahlblau.

In den oben genannten Mittheilungen wird die Nitrirung als beendet bezeichnet, wenn sämmtliche Fasern blau aufleuchten. Dazu ist zu bemerken, dass bei den Nitrocellulosen mit einem Stickstoffgehalt unter 190 ccm (und diese sind es doch, die hier in Betracht fallen) niemals ein blaues Aufleuchten zu beobachten war. Die Angaben von Wyss-Naef sind also nur mit grosser Vorsicht zu brauchen.

[12]) Zeitschrift für angew. Chemie 1899, S. 469.

Wir kommen wieder auf die Besprechung der ersten Versuchsreihe zurück. Sinkt der Stickstoffgehalt unter 160 ccm, so nimmt die Löslichkeit wieder ab. Die Nitrirungsstufen von der Hexanitrocellulose (C_{24} . . . .) an abwärts erwiesen sich als unlöslich in Ätheralkohol. Es steht dies in Übereinstimmung mit den Angaben von Vieille, in Widerspruch dagegen mit denjenigen von Eder, wonach Di- und Trinitrocellulose (C_{12} . . .) löslich wären. Eder erhält diese Producte durch Behandlung der Cellulose mit sehr heissen Säuregemischen bez. durch Abbau höherer Nitrirungsstufen mit alkoholischem Kali. Dabei bleibt aber das Cellulosemolekel nicht intact, was schon daraus hervorgeht, dass aus dem auf diese Weise dargestellten Dinitrat mit Eisenchlorür keine Cellulose regenerirt werden kann[13]). Bei einem Wassergehalt von etwa 25 Proc. aufwärts ist bei 24-stündiger Einwirkung keine vollständige Nitrirung mehr zu erreichen. In Versuch 12. z. B. blieb das Säuregemisch 3 Tage mit der Cellulose zusammen; es blieb aber immer noch unveränderte Cellulose zurück. Der Gehalt an solcher ergab sich nach der von Lunge und Weintraub angegebenen Methode zu 4,1 Proc. Auf cellulosefreies Material berechnet ergiebt sich dann ein Stickstoffgehalt von 108,12 ccm, was einer Tetranitrocellulose entsprechen würde. Aus später zu erörternden Gründen kann aber die Cellulosebestimmung in diesem Falle nicht genau sein, und es ist daher auch die Stickstoffangabe nur als angenähert zu betrachten.

Bei weiterer Steigerung des Wassergehaltes ist die nitrirende Wirkung nur noch sehr gering. Anfänglich tritt noch eine solche ein, bei längerer Einwirkung der Säuregemische aber entstehen Producte mit den Eigenschaften der Oxycellulose; sie sind ganz oder theilweise löslich in verdünnten Alkalien und können aus der Lösung durch Säuren oder Alkohol wieder abgeschieden werden, sie färben sich intensiv mit basischen Farbstoffen, reduciren Fehling'sche Lösung und liefern Phenylhydrazinverbindungen.

Wie bereits bemerkt, betrug bei diesen Versuchen die Nitrirungsdauer 24 Stunden und die Temperatur war die Zimmertemperatur.

Bei der Darstellung der Collodionwollen im Grossen wird in manchen Fällen eine erhöhte Temperatur angewandt. Es ist dies im Allgemeinen schon deshalb vortheilhaft, weil dadurch eine Vergrösserung der Reactionsgeschwindigkeit bewirkt wird. Einige bei höherer Temperatur und entsprechend

[13]) Dieser Körper ist daher auch nicht als eigentliche Nitrocellulose aufzufassen. Daraus erklärt sich der scheinbare Widerspruch.

kürzerer Nitrirungsdauer ausgeführte Versuche ergaben, dass die Resultate der letzten Versuchsreihe direct auch auf diese Nitrirungsbedingungen übertragbar sind. Es wurde dies allerdings nur bei jenen Säuregemischen nachgewiesen, die zu den Collodionwollen führen; bei den verdünnteren wurde dies nicht für nothwendig gehalten, da ja die damit zu erhaltenden Nitrocellulosen für die Industrie so wie so kein Interesse haben.

Folgende Tabelle zeigt die mit dem in Versuch 7 (Tab. III.) angewandten Säuregemisch erhaltenen Resultate.

Tab. V.

Versuch	Nitrirdauer	Temperatur	ccm NO pro 1 g	Löslichkeit in Aether-Alk.	Ausbeute
1	4 Std.	17°	183,54	95,60	155,1
2	24 -	17°	184,78	99,81	156,2
3	4 -	40°	183,40	99,58	148,1
4	4 -	60°	172,48	99,82	52
5	1/4 -	60°	182,80	99,71	146,7

Bei diesem Nitrirgemische war schon bei Zimmertemperatur die Nitrirung nach 4 Stunden eine vollständige (Vers. 1). Zudem ist das Product in grösserer Ausbeute vorhanden als das bei 40° dargestellte; dagegen ging die Lösung in Ätheralkohol etwas schwieriger vor sich und war auch nicht so vollständig. Bei Erhöhung der Temperatur auf 60° tritt rasch wieder eine theilweise Denitrirung ein. Nach vierstündiger Einwirkung sank der Stickstoffgehalt auf 172,48 ccm. Bei diesem Versuche wurde die Structur der Baumwolle vollständig zerstört; der feine Faserbrei wurde daher behufs des Auswaschens sammt dem Säuregemisch in eine grosse Menge kaltes Wasser gegossen und hierauf dann das Nitrirungsproduct in der üblichen Weise behandelt. In rapider Weise nahm auch die Ausbeute ab. Durch die heissen Säuregemische treten secundäre Reactionen ein. Dass zunächst eine höhere Nitrirung eingetreten ist, zeigt Versuch 5., bei dem die Nitrirungsdauer auf 1/4 Stunde beschränkt wurde; es findet also durch die Wirkung der heissen Säuregemische nachträglich wieder eine theilweise Denitrirung statt. Die in diesem Versuche eingehaltenen Bedingungen liefern also das Product in der kürzesten Frist. Die bei so hoher Temperatur hergestellten Nitrocellulosen sollen aber, wie wir aus einer Privatmittheilung von Dr. Brönnert entnehmen, nicht spinnbare Collodien geben und daher für die Zwecke der Kunstseidefabrikation unbrauchbar sein.

Die Structur der Baumwolle erleidet durch die Nitrirung bei zunehmendem Wassergehalte der Säuregemische eine starke Veränderung. Bis zu einem Gehalte des Säuregemisches von etwa 15 Proc. Wasser blieb sie fast unverändert; von etwa 18 Proc. an erscheinen die Fasern etwas zusammengezogen, auch ist die charakteristische Drehung der Baumwollfaser verloren gegangen. Bei noch höherem Procentsatze von Wasser wird die Structur fast gänzlich zerstört; das Lumen ist aufgerissen, die Fasern sind in kleine Partikelchen zerfallen, die sich unter einander zu knolligen Massen verfilzen. Bei 23—25 Proc. erreicht diese zerstörende Wirkung ihr Maximum. Diese compacten Producte sind es denn auch, die bei den Stickstoffbestimmungen wegen der kleinen Oberfläche dem Angriffe der concentrirten Schwefelsäure grössereren Widerstand bieten. Bei noch verdünnteren Säuregemischen bleiben die Fasern wieder intact; nur werden sie bei längerer Einwirkung in kleinere Theilstücke gespalten.

Diese Versuchsreihe giebt uns bereits ein Bild von der grossen Bedeutung des in den Nitrirgemischen enthaltenen Wassergehaltes. Auch gestattet uns die graphische Aufzeichnung der Resultate für jeden beliebigen Wassergehalt den Stickstoffgehalt des entsprechenden Nitrirungs-Productes vorauszusehen, allerdings nur für das eine hier festgehaltene Verhältniss von Salpetersäure zu Schwefelsäure. In dem folgenden Abschnitte ist in dieser Hinsicht noch mit einigen anderen Verhältnissen gearbeitet worden; ferner wird dort die Frage beantwortet, ob bei einem Überschusse an Schwefelsäure die Wirkung des Wassergehaltes eine ebenso bedeutungsvolle sei, wie bei dem Säurenverhältnisse 1 : 1.

B. Einfluss der Schwefelsäure auf den Nitrirungsvorgang.

Wie bereits bemerkt, kommt man mit Salpetersäure allein nicht über die Dekanitrocellulose hinaus. Ein höherer Nitrirungsgrad kann nur durch Zusatz eines wasserbindenden Körpers erhalten werden, und als solcher dient bekanntlich am einfachsten die Schwefelsäure. Während die letztere also zur Darstellung von Schiessbaumwolle unbedingt nothwendig ist, kann die Collodionwolle auch mit Salpetersäure allein dargestellt werden. In der Industrie allerdings werden auch die niedrigeren Nitrirungsstufen immer mit Gemischen beider Säuren dargestellt, und zwar aus ökonomischen Gründen. Man erzielt nämlich auf diese Weise eine bedeutende Ersparniss an Salpetersäure, sowie eine Vergrössererung der Reactionsgeschwindigkeit. Das Verhältniss von Salpetersäure zu Schwefelsäure wird sehr verschieden genommen; in den in der Litteratur zu findenden Vorschriften

schwankt es zwischen 1 : 1 und 1 : 6. Die mit dem Verhältnisse 1 : 1 zu erhaltenden Resultate sind in den bisher gegebenen Tabellen, besonders No. III, niedergelegt. In der folgenden Untersuchung wurde nun das Säurenverhältniss variirt und die Nitrirung bei verschiedenem Verdünnungsgrade vorgenommen. Es fanden dabei hauptsächlich jene Säuregemische Berücksichtigung, die zu den Collodionwollen führten.

Um die Resultate direct als Wirkung der Schwefelsäure hinstellen zu können, wurde das Verhältniss der Cellulosemenge zu derjenigen des Nitrirgemisches so gewählt, dass das Verhältniss der in dem letzteren enthaltenen Salpetersäuremenge zu jener der Cellulose dasselbe war, wie in der ersten Versuchsreihe. Die Unterschiede in den Resultaten müssen dann als Wirkungen der Schwefelsäure betrachtet werden. Auf einen Theil Cellulose kamen etwa 30 Theile Salpetersäure.

Die mit Mischungen von Salpetersäure und Schwefelsäure im Verhältnisse 1:3 erhaltenen Resultate zeigt folgende Tabelle:

Tab. VI.

Versuch	ccm NO pro 1 g	Proc. N	Löslichkeit in Aether-Alk.	Ausbeute	Verhältniss von Cellulose zu HNO_3
1	210,69	13,21	3,20	174	1 : 30
2	198,10	12,42	98,70	160	
3	186,90	11,72	99,28	157	
4	174,81	10,96	99,50	148	1 : 12
5	187,30	11,74	99,98	159	
6	173,83	10,90	99,20	149	

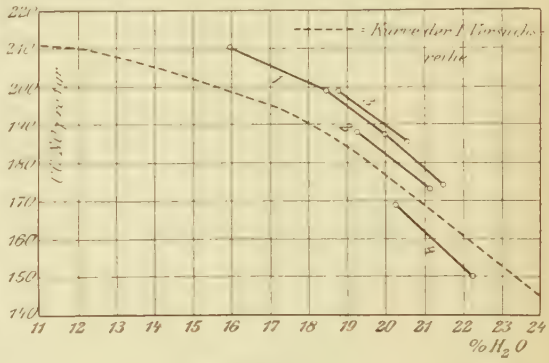
Die angewandten Nitrirgemische hatten nach den Analysen die folgende Zusammensetzung:

Tab. VII.

Versuch	1	2	3	4	5	6
H_2SO_4 .	62,18	61,53	60,30	58,88	59,77	58,34
HNO_3 . .	21,91	20,02	19,71	19,60	20,94	20,62
H_2O . . .	15,91	18,45	19,99	21,52	19,29	21,04

Das in Versuch 2 erhaltene Product entspricht sowohl in Bezug auf Stickstoffgehalt als auf Löslichkeit dem Mendelejeff'schen Pyrocollodion.

Die Unterschiede in den Resultaten im Vergleich mit jenen der Versuchsreihe Tab. III gehen am deutlichsten aus der graphischen Darstellung hervor. Wir ersehen daraus, dass die Steigerung des Verhältnisses von Salpetersäure zu Schwefelsäure von 1 : 1 auf 1 : 3 eine absolute Zunahme im Stickstoffgehalte von etwa 10 ccm NO zur Folge hat (Curvenabschnitt 1). Bei demselben Wassergehalte der Säuregemische kann man also mit dem Verhältnisse 1 : 3 fast um eine ganze Nitrirungsstufe höher kommen als mit dem Verhältnisse 1 : 1, immer vorausgesetzt, dass in beiden Fällen das Mengenverhältniss von Cellulose zu Salpetersäure dasselbe sei. Eine Herabsetzung desselben von 1 : 30 auf 1 : 12 hat eine Abnahme im Stickstoffgehalte von etwa 5 ccm NO zur Folge[14]), es ist also immerhin dann noch ein höhererer Nitrirungsgrad erreichbar, als mit dem Salpeter-Schwefelsäuregemisch 1 : 1 und dem Verhältniss von Cellulose zu Salpetersäure von 1 : 30.



Schaulinie 2.

Wie aus dem Verlaufe der Curven ersichtlich ist, nimmt auch bei dem Säureverhältnisse 1 : 3 bei zunehmender Verdünnung der Stickstoffgehalt in derselben Weise ab wie bei dem Verhältniss 1 : 1. Auch hier vermögen Säuregemische mit einem Unterschiede im Wassergehalte von nur 1—2 Proc. schon erheblich verschiedene Producte hervorzubringen.

Es wurden nun noch einige Versuche ausgeführt mit den Verhältnissen von Salpetersäure und Schwefelsäure 1 : 4 und 1 : 5 und dabei folgende Resultate erhalten.

Tab. VIII.

Versuch	ccm NO pro 1 g	Proc. N	Ausbeute	Verhältniss von HNO_3 zu H_2SO_4	Verhältniss von Cellulose zu HNO_3
1	192,65	12,08	163	1 : 3,8	1 : 30
2	179,10	11,23	153		
3	187,58	11,76	156		1 : 12
4	175,23	10,99	151		
5	198,32	12,43	167	1 : 5	1 : 30
6	185,89	11,66	158		
7	168,00	10,53	140		1 : 8
8	149,12	9,35	—		

Zusammensetzung der angewandten Nitrirgemische:

Tab. IX.

Versuch	1 u. 3	2 u. 4	5	6	7	8
H_2SO_4 .	63,84	62,52	67,60	66,37	64,85	64,11
HNO_3 . .	16,96	16,46	13,66	13,04	14,90	13,62
H_2O . . .	19,20	21,02	18,74	20,59	20,25	22,27

[14]) Curvenabschnitt 2.

Die Resultate mit dem Säureverhältnisse 1 : 3,8 sind fast identisch mit jenen des Verhältnisses 1 : 3; die Erhöhung des Nitrirungsgrades ist minim und es sind daher in der graphischen Darstellung diese Versuche gar nicht aufgezeichnet worden. Die Herabsetzung des Verhältnisses von Cellulose zu Salpetersäure hat denselben Effect wie oben.

Steigt die Menge der Schwefelsäure auf das Fünffache von derjenigen der Salpetersäure, so tritt, im Vergleich mit dem Verhältnisse 1 : 3 eine Erhöhung des Stickstoffgehaltes von etwa 4 ccm NO ein. (Curvenabschnitt 3.) Daraus ist zu ersehen, dass die den Nitrirungsgrad erhöhende Wirkung der Schwefelsäure ziemlich begrenzt ist. Sie tritt hauptsächlich hervor bei Steigerung des Verhältnisses von 1 : 1 auf 1 : 3; ist aber die Schwefelsäure einmal in diesem Überschusse vorhanden, so vermag eine weitere Steigerung desselben das Resultat nur noch in geringem Maasse zu beeinflussen.

Der Stickstoffgehalt nimmt sehr stark ab, wenn bei dem Säuregemisch 1 : 5 das Verhältniss von Cellulose zu Salpetersäure von 1 : 30 auf 1 : 8 herabgesetzt wird. (Curvenstück 4.)

Alle diese Versuche wurden bei Zimmertemperatur ausgeführt, und die Nitrirungsdauer betrug 24 Stunden. Mit je einem Nitrirgemische der Säureverhältnisse 1 : 3, 1 : 3,8, 1 : 5 wurden nun noch Nitrirungen bei erhöhter Temperatur ausgeführt. Durch zweistündige Einwirkung bei 35° konnten dieselben Producte erhalten werden wie unter den obigen Bedingungen. Der Stickstoffgehalt war gleich oder um ein ganz weniges höher.

Nach den Ergebnissen dieses Abschnittes ist die wichtigste Rolle beim Nitrirungsvorgange unbedingt dem Wasser zuzuschreiben. Beim Arbeiten nach Vorschriften zur Erhaltung eines bestimmten Nitrirungsproductes ist also hauptsächlich darauf zu achten, dass in dem Säuregemische der richtige Wassergehalt vorhanden ist. In Bezug auf den Gehalt von Schwefelsäure ist eine so peinliche Genauigkeit weniger nothwendig, insbesondere bei einem grösseren Überschuss an solcher, da die Resultate durch diesen Factor nur in geringer Weise beeinflusst werden.

Daran anschliessend soll noch eine Versuchsreihe erwähnt werden, bei der das Verhältniss von Salpetersäure zu Wasser genau constant gehalten und die Schwefelsäuremenge variirt wurde. Die Resultate sind also nur als auf der Wirkung der Schwefelsäure beruhend zu betrachten. Diese ist auf zwei Ursachen zurückzuführen: einmal auf den absoluten Einfluss der Schwefelsäure, dann aber auch auf die durch Zugabe von Schwefelsäure bewirkte Verminderung des procentualischen Wassergehaltes. Diese beiden Wirkungen summiren sich in ihrem Effecte; dass aber der indirecten der Hauptantheil zuzuschreiben ist, ist nach den Resultaten des letzen Abschnittes mit Sicherheit anzunehmen.

Die angewandte Salpetersäure hatte das spec. Gew. 1,40; das Verhältniss $HNO_3 : H_2O$ ergab sich nach der Analyse = 184 : 100. Gleiche Gewichte dieser Säure wurden nun mit wechselnden Mengen von concentrirter Schwefelsäure versetzt. Dabei war aber zu berücksichtigen, dass durch diese Schwefelsäure, die 94,91 proc. war, wieder Wasser in das Nitrirgemisch hineingebracht wurde. Dies wurde compensirt durch berechneten Zusatz der Menge einer Salpetersäure vom spec. Gew. 1,50, so dass also das Verhältniss HNO_3 zu H_2O durchweg constant war, und die Resultate dieser Nitrirgemische geben uns daher ein Bild von der, wenn auch hauptsächlich indirecten, Wirkung der Schwefelsäure.

Die Versuche wurden bei Zimmertemperatur ausgeführt und die Nitrirungsdauer betrug 24 Stunden. Bis zu einem Gehalte von etwa 33 Proc. Schwefelsäure konnte auf diese Weise keine vollständige Nitrirung erreicht werden; es blieb immer noch unveränderte Cellulose. Es schien uns dies Anfangs für die Untersuchung kein Hinderniss zu sein. Durch die Stickstoffbestimmung des Gemisches und aus der Bestimmung der unveränderten Cellulose mit Natriumäthylat sollte der Stickstoffgehalt des Nitroproductes auf indirecte Weise ermittelt werden; auf diese Weise hofften wir die niedrigste erhaltbare Nitrirungsstufe zu ermitteln und eventuell in Zusammenhang damit einen Minimalwerth für das Moleculargewicht der Cellulose zu finden.

Die Cellulosebestimmungen stellten sich aber als ungenau heraus; bei Bestimmungen an demselben Producte ergaben sich Differenzen von 5 — 10 Proc. Diese sind wohl zurückzuführen auf die Anwesenheit von Oxycellulose. Durch die Einwirkung der verdünnten Säuren wird die Cellulose — wie schon bei der ersten Versuchsreihe beobachtet wurde — ganz oder theilweise in Oxycellulose übergeführt. Durch die allerdings nur schwach alkalische Natriumäthylatlösung muss dann ein Theil der nicht nitrirten Cellulose in Lösung gegangen sein, und es fallen in Folge davon die Bestimmungen der Cellulose zu niedrig

aus. Die übrigen Methoden zur Cellulosebestimmung würden natürlich noch weniger zum Ziele führen, da bei diesen noch stärker alkalische Ingredienzien, wie alkoholische Natronlauge und Natriumstannat, zur Anwendung gelangen.

Um über diese neben der Nitrirung auftretende oxydirende Wirkung einen genaueren Aufschluss zu erhalten, wurde versucht die Bildung von Oxycellulose bei verschiedenen Nitrirgemischen quantitativ zu verfolgen, und zwar durch die Bestimmung der Anziehungskraft gegenüber basischen Farbstoffen. Es wurden jeweilen 0,5 g Substanz mit 150 ccm einer 5 ‰ Methylenblaulösung eine Stunde lang in einem mit Uhrglas bedeckten Becherglase auf dem Wasserbade erwärmt, nach dem Erkalten 100 ccm abgegossen und der Verlust an Methylenblau im Colorimeter von Lummer und Brodhun durch Vergleich mit 100 ccm der Stammlösung ermittelt. Bei grossem Gehalt an Oxycellulose musste diese auf 0,25 bis 1,125 ‰ verdünnt werden.

1 g reine Cellulose fixirte 0,0012 g Methylenblau. Die Producte der in Tab. III angeführten Versuche ergaben die folgenden Resultate:

Tab. X.

Versuch	Methylenblau fixirt von 1 g Subst.
1	0,0010 g
2	0,0009 -
3	0,0011 -
6	0,0021 -
8	0,0036 -
11	0,0120 -

Nach diesen Versuchen würde bei den concentrirten Säuregemischen eine neben der Nitrirung einhergehende Bildung von Oxycellulose nicht eintreten, indem die erhaltenen Producte im Vergleich mit der Cellulose keine erhöhte Anziehungskraft zu Methylenblau zeigen. Die letztere wird also durch die Einführung von NO_2-Gruppen in das Cellulosemolekel nicht verändert; das Ansteigen dieser Fähigkeit bei Anwendung von verdünnten Säuregemischen ist demnach lediglich auf eine secundäre Wirkung dieses Gemisches, nämlich auf die Bildung von Oxycellulose zurückzuführen.

Ein analoges Verhalten wurde bei den Producten der letzterwähnten Versuchsreihe beobachtet. Durch steigenden Zusatz von Schwefelsäure zu der Salpetersäure 1,4 wird die Affinität der betreffenden Producte zu Methylenblau vergrössert; sie erreicht ein Maximum (Fixirung von 0,0123 g) bei einem Nitrirgemisch mit 26 Proc. Wasser (entspricht auch demjenigen in Versuch 11, Tab. III) und nimmt dann bei weiterer Concentrirung der Nitrirgemische durch Zusatz von Schwefelsäure wieder ab.

Die mit den **verdünnten** Säuregemischen zu erhaltenden Producte sind also eigentlich anzusehen als Nitrooxycellulosen resp. Gemische von Nitrocellulosen mit Nitrooxycellulosen.

Vor Kurzem ist auch von anderer Seite darauf hingewiesen worden. Nach Dr. Brönnert[15]), wie auch nach Leo Vignon[16]) soll aber im Gegensatz zu unseren Versuchen eine Bildung von Oxycellulose auch bei den concentrirten Säuregemischen statt finden. Vignon bestimmte das Reductionsvermögen seiner Producte gegenüber Fehling'scher Lösung und fand dasselbe ungefähr gleich gross bei nitrirter Cellulose wie bei nitrirter Oxycellulose; auch sei es unabhängig vom Nitrirungsgrade. Die reducirende Wirkung geht also nicht parallel mit der Anziehungskraft gegenüber basischen Farbstoffen, und es ist daher kaum wahrscheinlich, dass diese beiden Erscheinungen auf dieselbe Ursache, einen Gehalt an Oxycellulose, zurückzuführen seien. Bei Behandlung unserer eigenen in Tab. X angeführten Producte mit Schiff'schem Reagens (einer mittelst schwefliger Säure entfärbten Fuchsinlösung) zeigte sich allerdings, dass die Intensität der Rothfärbung derselben, welche auf das Vorhandensein von Aldehydgruppen zurückgeführt wird, in der gleichen Weise zunahm, wie die Anziehungskraft gegenüber Methylenblau. Diese allerdings nur qualitativen Versuche deuten darauf hin, dass die Bildung von Aldehydgruppen bei concentrirten Säuregemischen sehr gering ist, dass sie aber ebenso wie die Methylenblau-Reaction mit der Verdünnung der Nitrirsäuren zunimmt.

Wenn nun das Reductionsvermögen der Producte ausschliesslich auf dem Vorhandensein von Aldehydgruppen beruhte, so müsste es in derselben Weise wie die obigen Reactionen bei den verschiedenen Nitrirgemischen variiren. Da aber Vignon eine Verschiedenheit der Art nicht gefunden hat, so kann auch das Reductionsvermögen nicht im geraden Verhältnisse zu den Aldehydgruppen, d. h. zur Oxycellulose, stehen. Wir müssen deshalb an unserem Schlusse festhalten, dass bei Anwendung von concentrirten Säuregemischen so gut wie gar keine Bildung von Oxycellulose eintritt.

[15]) Jahresbericht 1900 der industriellen Gesellschaft v. Mülhausen i. E.

[16]) Comptes rendus, 10. Sept. 1900.

Bei Anwendung von Salpetersäure 1,4 allein, also schon ohne Zusatz von Schwefelsäure, tritt bereits eine theilweise Nitrirung ein. Oxycellulose wird dabei noch sehr wenig gebildet (0,0018 g Methylenblau pro 1 g). Die in diesem Falle ausgeführten Cellulosebestimmungen können daher als annähernd richtig angenommen werden; sie zeigten auch unter sich eine ziemlich gute Übereinstimmung, während bei grösserem Gehalt an Oxycellulose Unterschiede bis zu 10 Proc. auftreten. Der Cellulosegehalt ergab sich = 62,87 Proc; 1 g des Gemisches entwickelt 23,73 ccm NO, und es berechnet sich daraus der Stickstoffgehalt des reinen Nitrirungsproductes für sich = 63,92 ccm NO = 4,00 Proc. N. Es würde dies einer Dinitrocellulose (C_{24}. . .) entsprechen, deren theoretischer Stickstoffgehalt = 3,96 Proc. ist. Da diese Nitrirungsstufe von anderer Seite bis jetzt noch nicht erhalten worden ist, so wurde versucht dieselbe von der Cellulose wirklich zu isoliren, um den Stickstoffgehalt auch auf directem Wege zu ermitteln. Lösungsversuche mit den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln schlugen jedoch fehl. Die Löslichkeit wird eben durch den grossen Gehalt an unveränderter Cellulose sehr erschwert. Es wurde auch versucht durch wiederholte Behandlung dieses Nitrirungsproductes mit Salpetersäure von 1,4 die noch unveränderte Cellulose ebenfalls in den gewünschten Nitrirungsgrad umzuwandeln, aber ebenfalls ohne Erfolg. Selbst nach dreimaliger Wiederholung blieb der Stickstoffgehalt fast constant, die Menge der unveränderten Cellulose also ebenfalls[17]).

Bei Zusatz von 5 Proc. Schwefelsäure zu der Salpetersäure 1,4 nimmt die Bildung von Oxycellulose um mehr als das Doppelte zu. In Folge dessen wird auch die Cellulosebestimmung ungenauer, und es zeigten sich Unterschiede im Cellulosegehalt bis zu 5 Proc. Wird die höhere der so erhaltenen Zahlen (58,04 Proc.) als die richtigere angenommen (der Rückstand erwies sich als stickstofffrei), so ergiebt sich daraus und aus dem Stickstoffgehalt des Gemisches (34,24 ccm NO) derjenige des reinen Nitrirungsproductes = 81,62 ccm NO = 5,12 Proc. N. Der theoretische Stickstoffgehalt einer Trinitrocellulose (C_{24} . . .) wäre 5,36 Proc. Es wäre auch dies eine bis jetzt noch nicht erhaltene Nitrirungsstufe. Wegen der unvermeidlichen Ungenauigkeit der Cellulosebestimmung ist aber dieses Resultat natürlich nur angenähert. Versuche, das Nitrirungsproduct zu isoliren, schlugen auch hier fehl.

Durch weiteren Zusatz von Schwefelsäure wurden zunächst wiederum Gemische von Nitrocellulosen mit unveränderter Cellulose erhalten. Aus obigem Grunde übergehen wir diese Versuche hier und gehen direct zu jenen über, die cellulosefreie Producte lieferten.

Tab. XI.

Versuch	ccm NO pro 1 g	Proc. N	Löslichkeit in Aether-Alk.	Ausbeute	H_2SO_4	HNO_3	H_2O
1	147,78	9,27	14,22	134	41,86	35,82	22,32
2	164,50	10,32	92,30	142	38,47	40,19	21,34
3	171,57	10,76	98,24	151	40,83	38,72	20,45
4	175,78	11,02	98,90	153	42,92	37,40	19,68
5	195,00	12,23	99,58	155	48,03	34,18	17,79
6	203,71	12,77	99,82	166	49,37	33,38	17,25
7	207,70	13,02	99,32	165	50,71	32,50	16,79
8	209,10	13,11	7,65	167	52,81	31,27	15,92
9	214,62	13,45	2,63	173	54,92	30,06	15,02

Das Verhältniss der Cellulosemenge zu der im Nitrirgemisch enthaltenen Salpetersäure war etwa 1 : 25. In dem in Versuch 1 erhaltenen Producte war im polarisirten Lichte keine unveränderte Cellulose mehr nachweisbar. Da aber die Structur desselben zum grössten Theil zerstört war, so konnte aus dieser Beobachtung nichts Sicheres geschlossen werden. Mit Jod und Schwefelsäure trat zunächst Braunfärbung ein, erst allmählich eine schwache Bläuung. Es schienen also doch noch geringe Mengen Cellulose vorhanden zu sein. Die Stickstoffbestimmung ergab 147,78 ccm NO. Zur Isolirung des reinen Nitrirungsproductes benutzten wir eine von Dr. Brönnert gefundene Eigenschaft der Nitrirungsstufen unterhalb der Oktonitrocellulose, nämlich ihre Löslichkeit in einem 4 Proc. Chlorcalcium enthaltenden Alkohol von 95 Proc. Mit diesem Gemisch liessen sich in der Kälte etwa 10 Proc. extrahiren, bei Behandlung am Rückflusskühler noch weitere 35 Proc. Das ausgefällte Product zeigte einen Stickstoffgehalt von 148,68 ccm NO, der sich von demjenigen des ursprünglichen Materials nur um 0,07 Proc. unterscheidet. Es können also nur noch Spuren von Cellulose vorhanden gewesen sein. Der in Ätheralkohol unlösliche Theil hat genau den Stickstoffgehalt der Hexanitrocellulose, wiederum ein Beweis für die Unlöslichkeit dieser Nitrirungsstufe.

Versuche 2—5 liefern die Gruppe der Collodionwollen, d. h. die Nitrirungsstufen zwischen Hepta- und Enneanitrocellulose.

Ein Product genau vom Stickstoffgehalt der Dekanitrocellulose und mit vollständiger Löslichkeit ergab Versuch 6.

[17]) Auch nach 8maliger Wiederholung war der Stickstoffgehalt kaum verändert, dagegen muss eine andere Wirkung auf die Cellulose vor sich gegangen sein, indem das Product mit Jod allein, schon ohne Zusatz von Schwefelsäure, Blaufärbung zeigte.

Die Frage über die Löslichkeit dieser Nitrirungsstufe ist schon öfters erörtert worden. Eder bezeichnet sie als löslich, Vieille als unlöslich; auch Lunge und Weintraub haben nur eine unlösliche Dekanitrocellulose erhalten. Es zeigt dieser Fall wiederum, dass die Frage nach der Löslichkeit einer Nitrirungsstufe in dieser einfachen Form keiner Antwort fähig ist, und dass der Stickstoffgehalt allein über die Löslichkeitsverhältnisse im Allgemeinen keinen sicheren Aufschluss zu geben vermag. Die vielen einander widersprechenden Angaben in Bezug auf die Löslichkeit bestimmter Nitrirungsstufen rühren zum Theil daher, dass Producte als Nitrocellulosen bezeichnet werden, die eigentlich gar keine solche sind, nämlich solche, bei deren Darstellung eine Lösung in Säure vorausgegangen ist, oder die erhalten werden durch Abbau höherer Nitrirungsstufen mit alkoholischem Kali. Aber auch bei Beiseitelassung dieser Producte finden wir noch weitere Complicationen, selbst bei der gewöhnlichen Art der Nitrirung mit Salpetersäure bez. Salpeterschwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur. Die von Vieille durch Nitrirung mit reiner concentrirter Salpetersäure erhaltene Dekanitrocellulose ist unlöslich, ebenso die von Lunge und Weintraub mit concentrirter Salpeter-Schwefelsäure 10 : 1 dargestellte, während die in Versuch 6 resultirende, bei der ein verdünnteres Säuregemisch zur Anwendung gelangte, löslich ist. Es existiren also zwei Formen der Dekanitrocellulose, eine lösliche und eine unlösliche.

Es steht dies in Übereinstimmung mit den Versuchen von Sir H. Roscoe, dem es bei Anlass des bekannten Cordit-Processes ebenfalls gelungen ist, eine lösliche sowie eine unlösliche Nitrocellulose vom Stickstoffgehalt 12,8 Proc. darzustellen.

Versuch 7. zeigt, dass man in dieser Richtung sogar noch weiter gehen kann; er liefert ein Nitrirungsproduct mit einem Stickstoffgehalt von 207,7 ccm NO und vollständiger Löslichkeit. Es sind übrigens auch im Grossen schon lösliche Producte vom Stickstoffgehalt der Dekanitrocellulose und darüber erhalten worden[18]). Diese haben Bedeutung für die Fabrikation der Sprenggelatine und anderer Sprengstoffe, bei denen es darauf ankommt, lösliche Nitrirungsstufen mit möglichst hohem Stickstoffgehalt zu gewinnen. Eine Besprechung im Schoosse der New-Yorker Section der Society of Chemical Industry[19]) zeigt uns aber, dass die Bedingungen zur Erhaltung dieser hoch nitrirten löslichen Producte nicht allgemein bekannt sind; denn während daselbst von einer Seite die vor wenigen Monaten gelungene Darstellung einer löslichen Nitrocellulose mit 12,9 Proc. Stickstoff als Neuigkeit constatirt wird, behauptet man von anderer Seite, dass dies mit keinen Schwierigkeiten verbunden sei und dass man daselbst schon lösliche Producte mit 13,2 Proc. N erhalten habe.

Bei weiterem Zusatz von Schwefelsäure nahm dann die Löslichkeit rasch wieder ab. Versuch 9. ergab eine elffach nitrirte Cellulose. Dieses Resultat ist deshalb sehr auffallend, weil das zur Verwendung gelangte Nitrirgemisch einen Wassergehalt von 15 Proc. aufweist, die Endekanitrocellulose sonst aber nur mit den ganz concentrirten Säuregemischen zu erzielen ist. Dies veranlasste uns in dieser Richtung weiter zu gehen und es gelang denn auch dabei den Stickstoffgehalt noch zu steigern. Wir kommen damit zu der Frage:

C. Über den höchsten mittelst Salpeter-Schwefelsäure erreichbaren Nitrirungsgrad der Cellulose.

In der Litteratur sind darüber widersprechende Angaben vorhanden.

Eder[20]) erhielt mit einem Gemische von 3 Th. concentrirter Schwefelsäure und 1 Th. rauchender Salpetersäure ein Product, das nach Entfernung der niedrigeren Nitrirungsstufen durch Auswaschen mit Ätheralkohol einen Stickstoffgehalt von 13,74—13,91 Proc. aufwies, und er betrachtet dasselbe als nahezu reines Cellulosehexanitrat (C_{12} . .), also nach unserer Bezeichnungsweise Dodekanitrat, dem ein theoretischer Stickstoffgehalt von 14,14 Proc. zukommt.

Vieille[21]), sowie auch Vignon[22]) gelangten unter ganz ähnlichen Bedingungen zu Producten mit nur 213—214 ccm NO (13,4 Proc. N), was etwa einer elffach nitrirten Cellulose entsprechen würde, und sie halten dies für den höchsten erreichbaren Nitrirungsgrad. Nach Guttmann wäre aber dieser Stickstoffgehalt selbst bei der Arbeit im Grossen schon zuweilen um ein Geringes überschritten worden (bis zu 13,6 Proc. N); er befürwortet daher die Annahme von Eder, wonach man durch Salpeterschwefelsäure bis zu Dodekanitrat kommen könne, Lunge und Weintraub, die mit zahlreichen Verhältnissen von concentrirter Schwefelsäure zu rauchender Salpetersäure arbeiteten, kamen dabei nicht

[18]) H. C. Aspinwall berichtet, dass er eine lösliche Nitrocellulose dargestellt habe mit 12,91 Proc. N. (Moniteur scientifique 1900, 829.)

[19]) Journal of the Society of chemical Industry 1900, 315.

[20]) Berliner Berichte 13, 176.

[21]) Comptes rendus 1882, 132.

[22]) Comptes rendus 1898, 6 Juni.

höher als Vieille, nämlich im Maximum auf 214,4 ccm NO. Mit Salpetersäure und Phosphorpentoxyd dagegen erhielten sie ein Product, das sich der Hexanitrocellulose sehr annäherte, mit 13,87 Proc. N.

Die Weiterführung der im letzten Abschnitt beschriebenen Versuchsreihe ergab nun folgende merkwürdige Resultate.

Tab. XII.

Versuch	ccm NO pro 1 g	Proc. N	Ausbeute	Nitrirungsgemisch		
				H_2SO_4	HNO_3	H_2O
1	217,26	13,62	173	60,00	27,43	12,57
2	219,28	13,75	174	62,10	25,79	12,11
3	220,66	13,83	175	62,95	24,95	12,10
4	219,34	13,75	175	63,72	25,31	10,97
5	218,73	13,71	175	64,56	24,65	10,79

Es wurden also jetzt Producte erzielt, die sich dem Stickstoffgehalte der wirklichen Hexanitrocellulose (14,14 Proc.) mehr als alle früheren durch Salpeterschwefelsäure direkt erhaltenen nähern, nämlich bis 13,83 Proc. Das Auffallende ist aber, dass dies nicht mit den concentrirtesten Säuregemischen gelang, sondern dass vielmehr die zu den höchsten Stickstoffgehalten führenden Säuregemische relativ viel Wasser enthielten. Unsere Versuche zeigen also nicht nur, wie man ohne Weiteres, d. h. ohne die technisch doch nicht durchführbare Behandlung des Nitrirungsproductes mit Lösungsmitteln, zu höheren als den bisher erreichten Stickstoffgehalten kommen kann, sondern auch, dass dies mit nicht ganz concentrirten Säuregemischen, also auf verhältnissmässig billigem Wege, erreicht wird.

Die Wichtigkeit dieses Ergebnisses forderte zu weiterer Controle auf, welche auf folgende Weise angestellt wurde. Ein Gemisch von Salpetersäure 1,5 und Schwefelsäure 1,82, worin das Verhältniss der beiden Säuren zu einander dasselbe wie bei den vorigen Versuchen war, wurde mit verschiedenen Mengen von Wasser verdünnt. Die Nitrirungen mit solchen Gemischen ergaben folgende Resultate:

Tab. XIII.

Versuch	ccm NO pro 1 g	Proc. N	Ausbeute	Nitrirungsgemisch		
				H_2SO_4	HNO_3	H_2O
1	219,44	13,76	—	25,28	68,02	6,70
2	218,95	13,72	173	64,55	26,55	8,88
3	221,98	13,92	173	63,35	25,31	11,34

Es konnte also auch hier bei einem Wassergehalte von 11,34 Proc. ein Stickstoffgehalt nahe dem der Dodekanitrocellulose erreicht werden, nämlich 221,98 ccm NO = 13,92 Proc. N. Dies ist wohl das höchste, je durch directe Nitrirung, ohne Auswaschen des in Ätheralkohol Löslichen, erhaltene Nitrirungsproduct der Cellulose, das unbedingt grossentheils aus zwölffach nitrirter Cellulose (C_{24} . . . .) besteht, und demnach ist nunmehr sicher nachgewiesen, dass zwölffach nitrirte Cellulose mit Salpeter-Schwefelsäure, nicht nur mit Salpetersäure und Phosphorpentoxyd erhalten werden kann.

Nach einigen Monaten war der Stickstoffgehalt einer feucht aufbewahrten Probe dieses Productes auf 13,5 Proc. gesunken. Diese höchste Nitrirungsstufe erwies sich überhaupt als nicht beständig. Bei Wiederholung der Versuche zur Darstellung derselben gelangten wir ohne Weiteres wieder zu Stickstoffgehalten von 13,6—13,8 Proc. Gewöhnlich zeigte aber nur die erste Analyse diese Werthe; bei den folgenden, nach weiterer Aufbewahrung im Exsiccator ausgeführten, wurde meist 13,5 erhalten, und dieser Stickstoffgehalt, der Endekanitrocellulose entsprechend, bleibt dann vollkommen constant, was einen weiteren Grund für Annahme der Formel C_{24} . . . ., statt C_{12} . . . . abgiebt. Auch beim Aufbewahren der hochnitrirten Producte unter Wasser trat nach kurzer Zeit Zersetzung ein, wie die saure Reaction des Wassers zeigte.

Man könnte hiernach vielleicht meinen, dass die von uns nachgewiesene Möglichkeit, durch directe Nitrirung ungewöhnlich hoch nitrirte Cellulosen zu erzielen, keinen praktischen Werth habe, da diese Producte nicht genügend stabil sind und ihr Stickstoffgehalt schnell auf einen etwas niedrigeren, auch sonst allerdings früher nicht ganz leicht erhaltenen Werth herabsinkt. Aber zum Mindesten wird die Praxis aus unseren Versuchen doch den Schluss ziehen können und müssen, dass man die höchsten praktisch erreichbaren Nitrirungsgrade nicht durch Anwendung der concentrirtesten Säuregemische, sondern gerade bei einem nicht zu niedrigen Wassergehalte der letzteren erreicht.

Das Verhältniss von Schwefelsäure zu Salpetersäure war bei den vorigen Versuchen 2,50 bis 2,52; durch die folgenden Versuche sollte nun ermittelt werden, ob eine Veränderung dieses Verhältnisses in bestimmten Grenzen die eben erhaltenen günstigen Resultate zu beeinflussen vermöge. Auch hier wurden die Mengen des Wassers in systematischer Weise variirt.

1. Verhältniss der Schwefelsäure zur Salpetersäure = 3,3 : 1.

Tab. XIV.

Versuch	ccm NO pro 1 g	Proc. N	Ausbeute	Nitrirungsgemisch		
				H_2SO_4	HNO_3	H_2O
1	215,70	13,53	176	75,33	22,80	1,87
2	215,54	13,51	175	74,16	22,12	3,72
3	216,50	13,57	—	72,97	21,63	5,40
4	217,53	13,64	177	69,90	20,45	9,65
5	217,10	13,61	176	68,31	20,49	11,20
6	211,32	13,25	172	67,43	19,37	13,20

Die Nitrirgemische zu diesen Versuchen, sowie zu den in der folgenden Tabelle angegebenen wurden dargestellt durch Mischung von stärkster Salpetersäure (1,5) mit 25 proc. Oleum und Schwefelsäuremonohydrat; unter steigender Verdünnung dieser Grundgemische mit Wasser.

2. Verhältniss der Schwefelsäure zur Salpetersäure = nahe an 2 : 1.

Tab. XV.

Versuch	ccm NO pro 1 g	Proc. N	Ausbeute	Nitrirungsgemisch		
				H_2SO_4	HNO_3	H_2O
1	217,35	13,62	176,5	67,32	32,53	0,15
2	216,38	13,57	175	65,41	31,34	3,25
3	217,50	13,63	176	63,75	30,80	5,45
4	218,28	13,68	176	70,68	29,31	10,01

Auch hier sind also bei einem Wassergehalte von 10—11 Proc. sogar noch etwas höher nitrirte Producte erhalten worden, als mit den concentrirten Gemischen; es scheint also bei diesen letzteren bereits wieder eine theilweise Verseifung des Esters einzutreten. Dem gegen unsere Ergebnisse etwa zu machenden Einwurfe, dass unsere Stickstoffbestimmungen in Folge eines ungenügenden Auswaschens der Salpetersäure zu hoch ausgefallen seien, könnten wir schon dadurch begegnen, dass bei dem von uns ausgeführten gründlichen Auswaschen ein quantitativ nachweisbarer Rückhalt an Salpetersäure nicht denkbar erscheint. Wir können einen derartigen Einwurf aber auch durch Folgendes entkräften. Die Nitrirung mit dem in der Technik üblichen Gemisch von 3 Th. conc. Schwefelsäure und 1 Th. rauchender Salpetersäure ergab bei genau gleicher Behandlung des Productes mit kaltem, dann mit heissem Wasser, wie es bei allen oben angeführten Versuchen geschah, einen Stickstoffgehalt von 13,46 Proc., d. h. nicht höher als den der unter diesen Umständen sicher zu erwartenden Endekanitrocellulose. Bei der von uns ausgeführten Waschprocedur wird die Säure also in der That vollständig entfernt, und eine Täuschung bei der Stickstoffbestimmung in Folge zurückgebliebener Nitrirsäure ist also ausgeschlossen.

Ausser dem Säureverhältniss kommen bei der Nitrirung noch andere Verhältnisse in Betracht.

Durch Erhöhung der Temperatur kann die Nitrirungsdauer bedeutend abgekürzt werden. Bei der Nitrirung bei erhöhter Temperatur steigt der Stickstoffgehalt bis zu einem bestimmten Maximum und nimmt dann bei weiterer Einwirkung der Säuren wieder ab. Es muss daher in jedem Falle die günstigste Nitrirungszeit für eine bestimmte Temperatur ermittelt werden. Im Folgenden ist dies mit dem oben gebrauchten Säuregemisch B für die Temperatur von 32° geschehen. Wie aus der folgenden Tabelle ersichtlich, ist das Maximum des Stickstoffgehaltes nach einstündiger Nitrirung erreicht worden. Auf diese Weise kann also in kürzester Zeit und mit billigeren, als den üblichen hoch concentrirten Nitrirgemischen eine Schiessbaumwolle von 13,50 Proc. Stickstoff erhalten werden.

Tab. XVI.

Nitrirungsdauer	Temperatur	ccm NO pro 1 g	Proc. N
5 Min.	32°	211,68	13,27
15 -	-	214,29	13,44
30 -	-	214,80	13,47
60 -	-	215,28	13,50
120 -	-	213,74	13,40

Mit demselben Säuregemische wurde noch ein Versuch ausgeführt, bei welchem bei der Reinigung des Nitrirungsproductes jede Verwendung heissen Wassers vermieden wurde, um wo möglich auf diese Weise den Stickstoffgehalt noch zu steigern. Nach $^1/_2$-tägiger Behandlung mit kaltem Wasser wurde die Schiessbaumwolle in eine 1 proc. Sodalösung gelegt ($^1/_2$ Std.) und hierauf wieder tüchtig mit kaltem destillirtem Wasser ausgewaschen. Es ergab sich ein Stickstoffgehalt von 216,46 ccm NO = 13,53 Proc. Stickstoff, also doch nicht höher als bei heissem Auswaschen. Für die Praxis ist aber das Auswaschen mit kochendem Wasser ohnehin unvermeidlich, da sonst eine genügende Stabilität nicht zu erreichen ist. Das nach Obigem erhaltene Product explodirte nämlich schon bei 150°, trotzdem durch die Behandlung mit Sodalösung die Gegenwart freier Mineralsäuren ausgeschlossen war. Wiederum ein Beleg dafür, dass die Stabilisirung der Schiessbaumwolle nicht allein auf die Entfernung von etwa noch anwesenden Spuren von Säuren zurückzuführen ist.

D. Über die Löslichkeit der Nitrocellulosen in Ätheralkohol.

Die löslichen Nitrirungsstufen der Cellulose spielen in verschiedenen Industrien eine wichtige Rolle und zwar kommen dabei

hauptsächlich Okto- und Enneanitrocellulose in Betracht. Wie wir gesehen haben, bedeuten aber diese beiden Nitrirungsstufen nicht die Grenzen der Löslichkeit; es wurden lösliche Producte erhalten bis fast zu der Heptanitrocellulose hinunter, und bis über Dekanitrocellulose hinaus. Diese Grenzfälle sind natürlich schwieriger zu erreichen, als die in der Mitte liegenden, weil man durch ganz geringe Abweichungen in den Nitrirgemischen Gefahr läuft, etwas von niedrigeren resp. höheren unlöslichen Nitrirungsstufen mit hinein zu bekommen. Kommt daher der Stickstoffgehalt nicht in Betracht und kommt es bloss darauf an, ein vollständig lösliches Product zu erhalten, so zielt man am besten auf Producte mit 174—184 ccm NO hin. Diese Nitrocellulosen werden als in Alkohol unlöslich bezeichnet; die von uns erhaltenen waren denn auch unlöslich in 95 proc. Alkohol, in absolutem Alkohol erwiesen sie sich aber löslich, unlöslich dagegen in absolutem Äther. Daraufhin könnte man geneigt sein, in dem Gemische von Äther und Alkohol den letzteren als das eigentlich lösende Agens zu betrachten. Es hat sich aber herausgestellt, dass die Löslichkeit in absolutem Alkohol nicht parallel mit jener in Ätheralkohol geht; von der Enneanitrocellulose an aufwärts nimmt die erstere wieder rasch ab, bei einem Product mit 192 ccm NO betrug sie nur noch 70 Proc. und sank bei der in Ätheralkohol vollständig löslichen Form der Dekanitrocellulose auf 1,3 Proc. hinunter.

Die früher erwähnten Löslichkeitsbestimmungen beziehen sich auf das Ätheralkoholgemisch 3 : 1. Es wurden nun noch einige Versuche darüber angestellt, wie weit man dieses Verhältniss variiren kann, ohne die Löslichkeit zu beeinträchtigen. (Das betreffende Product ergab 184 ccm NO.) Mit dem Gemisch von Äther und Alkohol 6 : 1 trat noch leicht vollständige Lösung ein; bei demjenigen von 9 : 1 wird die Löslichkeit bereits etwas erschwert, es lösten sich noch 95 Proc.; in einem Gemische von 12 Äther und 1 Alkohol lösten sich bei einmaliger Behandlung 92,1 Proc. Von den angewandten 1,044 g wurde also durch die 324 ccm Äther + 26 ccm Alkohol etwa 1 g gelöst. Auch daraus geht hervor, dass die Lösung nicht allein auf den Alkohol zurückzuführen ist, denn 1 g Nitrocellulose würde sich auch in 26 ccm absolutem Alkohol nicht vollständig lösen können. Bei weiterer Verringerung des Alkoholgehaltes nimmt dann die Löslichkeit rasch ab; bei dem Mengenverhältniss 27 : 1 betrug sie noch 7,3 Proc. (bei einmaliger Behandlung von 1 g mit 350 ccm Ätheralkohol).

Umgekehrt wurde nun noch ermittelt, wie weit man mit der Verminderung des Äthergehaltes gehen kann. In dem Ätheralkoholgemisch $^1/_3 : 1$ trat noch leicht vollständige Lösung ein, bei dem Verhältnisse $^1/_6 : 1$ wurde sie bereits etwas erschwert; bei zweimaliger Behandlung lösten sich nur 93 Proc. Sank das Verhältniss auf $^1/_{12} : 1$, so ging die Lösung sonderbarer Weise wieder leichter von Statten; schon bei einmaliger Behandlung konnten 96 Proc. extrahirt werden; selbst mit dem Gemische $^1/_{24} : 1$ wurden noch 95,6 Proc. gelöst. Daraus ersieht man, dass die Verminderung des Äthergehaltes die Lösung bedeutend weniger erschwert, als jene des Alkohols, und dass also dem letzteren allerdings die wichtigere Rolle bei der Lösung zuzuschreiben ist. Auch zeigen diese Versuche, in wie weiten Grenzen man die Mischungsverhältnisse verändern kann, ohne die Löslichkeit wesentlich zu beeinflussen; denn bei Gemischen von Äther und Alkohol im Verhältniss von $^1/_{24} : 1$ einerseits und $12 : 1$ andererseits war die Löslichkeit noch vollkommen erhalten.

E. Formel von Kisniemsky.

Vor kurzem erschien eine Arbeit von Kisniemsky[23]), worin versucht wird, an Hand der Bruley'schen Versuche die Beziehung zwischen der Zusammensetzung der Nitrirgemische und den Eigenschaften der entsprechenden Nitrirungsproducte in einem einfachen Verhältnisse auszudrücken. Die Zusammensetzung des Nitrirgemisches wird auf die Form:

$$1\,N_2O_5H_2O + a\,SO_3H_2O + c\,H_2O$$

gebracht und die Grösse:

$$(1 + a) - c = \mu$$

die Charakteristik des Gemisches genannt. Die Nitrirgemische mit $\mu > 0$ sollen wenig lösliche, hoch nitrirte Producte geben, diejenigen mit $\mu < 0$ dagegen lösliche, und zwar jene, bei denen μ nur um ein Geringes den Werth — 1 übersteigt, Producte mit möglichst hohem Stickstoffgehalt.

Die von uns erhaltenen Resultate wurden nun auch in dieser Weise berechnet und sie zeigten sich im Allgemeinen mit obigem in Übereinstimmung. Ist aber μ nahe an Null, so liefert uns dieser Werth (wie übrigens Kisniemsky selbst schon beobachtet hat) keinen Anhaltspunkt mehr; etwa zwischen — 0,3 und + 0,3 ist man ganz unsicher über die zu erwartenden Eigenschaften. Dieses Intervall schliesst aber gerade eine Anzahl wichtiger Fälle ein. Aber auch bei

[23]) Mémorial des poudres et salpêtres. Tome X, 64.

den andern ist der Aufschluss, den wir in Bezug auf das zu erhaltende Nitrirungsproduct gewinnen, insbesondere in Bezug auf den Stickstoffgehalt, ein so unbestimmter, dass wohl kaum auf Grund dieses Resultates eine Nitrirung im Grossen ausgeführt werden könnte. Es ist auch nicht anzunehmen, dass die Beziehung zwischen der Zusammensetzung des Nitrirgemisches und den verschiedenen Eigenschaften der entsprechenden Nitrocellulosen durch eine so einfache Formel auszudrücken sei.

Die systematische Durchführung von zahlreichen Nitrirungsserien und die graphische Aufzeichnung der Resultate dürfte wohl ein sichereres Mittel als obige Formel an die Hand geben, um aus der Zusammensetzung eines Säuregemisches auf die Eigenschaften der damit zu erhaltenden Nitrocellulosen direct Schlüsse ziehen zu können. Dazu einen Beitrag zu liefern war der Zweck dieses Theiles unserer Arbeit (A bis C).

F. Einfluss des Gehaltes der Salpetersäure an Untersalpetersäure auf den Stickstoffgehalt und die Ausbeute an Nitrocellulose.

Die oben besprochenen Nitrirungen wurden sämmtlich mit von Untersalpetersäure freien Säuregemischen ausgeführt. Da der Gehalt solcher Gemische an freier Untersalpetersäure dem Verdünnungsgrade proportional ist, so wird bei einem Wassergehalt von etwa 10 Proc. schon ein merklicher Antheil der gesammten anwesenden Untersalpetersäure in freier Form zugegen sein, während dieselbe in ganz concentrirten Säuregemischen so gut wie vollständig in Nitrosylschwefelsäure und Salpetersäure übergegangen sein muss. Dass sie in dieser Form den Nitrirungsvorgang nicht störend beeinflusst, haben bereits Lunge und Weintraub nachgewiesen; es war nun noch zu untersuchen, ob dies auch der Fall ist, wenn die Untersalpetersäure noch als solche im Nitrirgemische enthalten ist.

Das zu diesem Zwecke verwandte Säuregemisch hatte folgende Zusammensetzung:

60,71 Proc. H_2SO_4, 30,67 Proc. HNO_3, 8,62 Proc. H_2O.

Das Verhältniss von Schwefelsäure zu Salpetersäure war also = 1,98 : 1.

Gleiche Theile dieses Gemisches wurden mit verschiedenen Mengen Untersalpetersäure versetzt; die Procentigkeit bezieht sich auf das Gewicht des Nitrirgemisches = 100.

Es ist also auch in diesem Falle bis zu einem Gehalt an Untersalpetersäure, der in der Praxis wohl kaum vorkommen dürfte, ein Einfluss derselben weder in Bezug auf Stickstoffgehalt des Productes noch auf Ausbeute zu constatiren. Es war dies für uns von Wichtigkeit; denn im umgekehrten Falle hätten die Resultate zur Erzielung hoher Nitrirungsgrade mit wasserreicheren Säuregemischen an praktischer Bedeutung verloren, weil bei diesen etwas mehr freies N_2O_4 als in wasserärmeren Gemischen übrig bleibt.

Tab. XVII.

Versuch	ccm NO pro 1 g	Proc. N	Ausbeute	Proc. N_2O_4
1	216,15	13,55	174,53	0,13
2	215,10	13,50	175,02	0,99
3	216,30	13,56	173,98	1,84
4	216,21	13,56	175,60	5,15

G. Ueber den Einfluss der in der Salpetersäure enthaltenen Untersalpetersäure auf die Stabilität der Schiessbaumwolle.

In der Industrie der Nitroglycerin- und Nitrocellulosen-Sprengstoffe ist die Ansicht verbreitet, dass ein Gehalt der Nitrirungsgemische an Untersalpetersäure sowohl die Ausbeute, als auch die Stabilität der erzeugten Producte zu vermindern vermöge[24]).

In der Litteratur konnte über diesen Gegenstand nur eine einzige Untersuchung gefunden werden, und zwar stammt diese von Payen[25]) aus dem Jahre 1847 her. Dieser Forscher giebt an, dass die Untersalpetersäure sowohl die Ausbeute, als auch den Stickstoffgehalt der Nitrocellulose verringere. Morin untersuchte die von Payen herstammenden Producte am ballistischen Pendel und giebt an, dass sie auch in dieser Beziehung wesentlich schlechtere Resultate lieferten, als die mit untersalpetersäurefreien Gemischen dargestellte Schiessbaumwolle. Seit über 50 Jahren scheint in dieser Beziehung keine neue Untersuchung gemacht worden zu sein.

Eine die Stabilität vermindernde Wirkung der Untersalpetersäure ist allerdings von vornherein nicht unwahrscheinlich. Salpetrigsäureester der Cellulose sind zwar bis jetzt noch nicht dargestellt worden, die Möglichkeit ihrer Entstehung bei Gegenwart von Untersalpetersäure muss aber immerhin zugegeben werden. Da aber die Ester der salpetrigen Säure im Allgemeinen noch unbeständiger und explosiver sind als jene der Salpetersäure, so wäre eine Verminderung der Stabilität der Schiessbaumwolle durch Gehalt der Nitrirsäuren an Untersalpetersäure wohl zu begreifen. Bei den in der Fabrikation der Schiessbaumwolle zur Verwendung

[24]) Journal of the Society of Chemical Industry 1900, 645.

[25]) Comptes rendus XXIII und XXIV.

gelangenden Nitrirgemischen von Salpetersäure und concentrirter Schwefelsäure muss allerdings die Untersalpetersäure zum grössten Theil als Nitrosylschwefelsäure vorhanden sein. Da aber die Reaction:

$$N_2O_4 + H_2SO_4 \rightleftharpoons SO_5NH + HNO_3$$

umkehrbar ist, so wird immer — wenn auch nur in minimen Mengen — etwas freie Untersalpetersäure vorhanden sein. Auf alle Fälle könnte auch die Nitrosylschwefelsäure auf Cellulose bez. Glycerin eine solche Wirkung ausüben, dass Salpetrigsäureester entstünden. Kürzlich ist von Berthelot[26]) ebenfalls auf diese Möglichkeit hingewiesen worden, da er bei der Verseifung von Nitroglycerin neben Kaliumnitrat auch beträchtliche Mengen Kaliumnitrit nachweisen konnte. Letzteres kann allerdings auch durch secundäre Reactionen aus dem Nitrat gebildet worden sein.

Dieser Gegenstand ist von grosser praktischer Wichtigkeit. Wenn die Untersalpetersäure in der That den behaupteten schädlichen Einfluss ausüben sollte, so wären die Vorschriften der Sprengstofffabriken, welche in Bezug auf den Gehalt der Salpetersäure an Untersalpetersäure gemacht werden, nicht nur gerechtfertigt, sondern eher noch strenger zu fassen, und die Fabrikation der Salpetersäure müsste in dieser Beziehung noch sorgfältiger als bisher geleitet werden. Doch gab es immer Praktiker, welche der Meinung waren, dass die Untersalpetersäure gar nichts schade und es schien daher angezeigt, jene vor einem halben Jahrhundert gemachte Untersuchung wieder aufzunehmen, was vor einigen Jahren im hiesigen Laboratorium begonnen worden ist.

Lunge und Weintraub constatirten dabei, wie schon oben erwähnt, dass bis zu einem Gehalte der Salpetersäure an Untersalpetersäure von 6,5 Proc. (ein Gehalt, der für die in der Praxis vorkommenden Säuren wohl als maximaler angesehen werden kann) das N_2O_4 weder in Bezug auf Ausbeute noch auf Stickstoffgehalt von irgend wesentlichem Einfluss sei. Ein geringer Unterschied machte sich erst bemerkbar, wenn der Untersalpetersäuregehalt auf 12 Proc. gesteigert wurde, indem dann der Stickstoffgehalt der Schiessbaumwolle auf 210,78 ccm NO sank. Die Stabilität der betreffenden Producte wurde damals nicht geprüft. Es blieb uns daher noch übrig, die Untersuchung in Bezug auf die dabei in Betracht fallenden Stabilitätsverhältnisse weiterzuführen.

Die Frage, welche die zuverlässigste Stabilitätsprobe sei, ist noch nicht abgeklärt. Um daher zu entscheiden, welche derselben für unseren Zweck am besten zu verwenden sei, mussten zunächst die verschiedenen Methoden einer vergleichenden Prüfung unterzogen werden.

Die Stabilitätsverhältnisse der Schiessbaumwolle sind uns in ihren tieferen Ursachen und Wirkungen noch ungenügend bekannt. Daher kommt es, dass die zu ihrer Prüfung angewandten Methoden mehr oder weniger empirische sind und keine absoluten Werthe liefern können. Für die Sprengstofftechnik sind aber die Stabilitätsproben selbst in dieser unvollkommenen Form von grosser Bedeutung, indem die Resultate derselben im Allgemeinen doch einen richtigen, mit den thatsächlichen Verhältnissen übereinstimmenden Aufschluss über die Stabilität geben.

Als Maass für die Stabilität wird gewöhnlich die Zeitdauer angenommen, während welcher eine bestimmte Menge des Sprengstoffes auf einer bestimmten Temperatur erhalten werden kann bis zum Beginne einer minimen Zersetzung. Diese macht sich bemerkbar durch Entstehung von salpetriger Säure und wird angezeigt durch ein für letztere empfindliches Reagens. Auf diesem Princip beruht auch die allgemein übliche Hitzeprobe von Abel[27]). Als Reagens auf die salpetrige Säure wird dabei Jodkaliumstärke verwandt.

Da diese Reaction durch gewisse Beimengungen der Sprengstoffe verdeckt werden kann, schlug Osk. Guttmann[28]) ein neues Reagens vor, nämlich Diphenylamin. Bei Beginn der Reaction bildet sich zunächst auf dem feuchten Theile des Testpapieres eine gelbliche Zone, hierauf soll nach 1—2 Minuten an der Trennungslinie von feucht und trocken plötzlich ein blauer Streifen entstehen. Nach Thomas[29]) tritt diese Bläuung aber nur ganz allmählich ein. Auch wir konnten bei zahlreichen Bestimmungen das plötzliche Erscheinen der blauen Linie nicht beobachten. Kurz nach dem Auftreten der grünlich gelben Zone zeigte sich allerdings ein bläulicher Schimmer, der dann im Verlaufe einiger Minuten intensiver wurde. Bei Fixirung einer bestimmten Intensität der Blaufärbung konnten immerhin auch nach dieser Methode genügend genaue Resultate erhalten werden (s. u.).

Spica[30]) dagegen verwirft die Diphenylaminprobe. Auch er konnte das plötzliche Erscheinen der blauen Zone nicht constatiren,

[26]) Comptes rendus 1900, 17. Sept.

[27]) Lunge, Chemisch-teehn. Untersuchungsmethoden Bd. II, 492.

[28]) Zeitschrift für angew. Chemie 1897, 233 u. 265; 1898, 1103.

[29]) Zeitschrift für angew. Chemie 1898, 1027.

[30]) Moniteur scientifique 1900, 313.

in vielen Fällen sei dieselbe überhaupt ausgeblieben. Spica schlägt deshalb wiederum ein neues Reagens vor, nämlich Metaphenylendiamin, das noch bedeutend empfindlicher als die obigen sein solle. Ob dies gerade ein Vortheil sei, möchten wir bezweifeln (s. u.). Da dieser Theil unserer Arbeit bei Erscheinen von Spica's Mittheilungen schon abgeschlossen war, so wurden mit dieser Methode keine Bestimmungen ausgeführt. Ebenso wenig kann hier von der äusserst interessanten Discussion der Stabilitätsproben Notiz genommen werden, welche nach völligem Abschluss unserer Arbeit, gerade vor deren Drucklegung, in der Londoner Section der Society of Chemical Industry geführt wurde[31]).

Thomas hält alle Stabilitätsproben, wobei Spuren von salpetriger Säure angezeigt werden, für principiell unrichtig, weil sie viel zu empfindlich seien, um eine in Betracht fallende Zersetzung anzuzeigen. Er hält die reine Erwärmungsprobe für die einzig richtige. Die Proben werden nach seiner Vorschrift 8—10 Stunden täglich in mit Glasstopfen geschlossenen Probirröhrchen auf etwa 100° erhitzt, bis sich die Atmosphäre in denselben rothbraun färbt.

Spica wiederum erhielt mit den Thomas-schen Proben ganz unzuverlässige Resultate, und spricht sich daher für Beibehaltung der alten Stabilitätsproben aus.

Das zu diesen Untersuchungen zu verwendende Material musste natürlich in Bezug auf Stabilität den in der Praxis gestellten Anforderungen entsprechen. Es war also zunächst zu ermitteln, wie dies bei der Darstellung von Schiessbaumwolle im Kleinen am besten zu erreichen ist. Diese Frage steht in nächstem Zusammenhange mit derjenigen nach der Ursache der Instabilität. Früher führte man die letztere ganz und gar auf minime Überreste der Nitrirsäuren zurück; es käme also bloss darauf an, jede Spur der letzteren durch Auswaschen zu entfernen. Die früher häufigen Explosionen in Schiessbaumwollfabriken haben zur Genüge erwiesen, dass durch ein noch so langes Waschen in kaltem, auch mit fliessendem Wasser eine gute Stabilität nicht zu erreichen ist. In der Praxis ist jetzt daher das Verfahren von Abel allgemein verbreitet, wonach die Nitrirungsproducte im Holländer zerkleinert und in der Kochhitze gewaschen werden.

Um über diese Verhältnisse einen genaueren Aufschluss zu erhalten, wurde zunächst ermittelt, wie weit man durch abwechslungsweise Behandlung mit kaltem, fliessendem und heissem Wasser die Stabilität zu bringen vermöge.

[31]) Journ. Soc. Chem. Ind. 1901, S. 8.

Bei einem ersten Versuche wurde die Schiessbaumwolle zunächst drei Tage mit kaltem Wasser behandelt. Sie befand sich in einer grossen Porzellanschale, die etwa stündlich mit frischem Wasser beschickt wurde, wobei jeweilen das Nitrirungsproduct am Vacuum tüchtig abgepresst wurde. Darauf folgte eine gleiche Behandlung mit heissem Wasser (90—93°) während zwei Tagen. Die eine Hälfte wurde sodann im trockenen Luftstrom bei 40°, die andere im Vacuumexsiccator über Schwefelsäure getrocknet. Die letztere gab bei der Abel-Probe bei 70° die Reaction nach 4′ 15″; die erstere nach 2′ 1″. Die Stabilität war also vollständig ungenügend. Da nach Thomas die Abel-Probe im Vergleich mit der seinigen manchmal direct entgegengesetzte Resultate liefern soll, so wollten wir gerade sehen, wie sich dieses Product bei der Thomas'schen Prüfung verhalten würde. Zwei Proben von je 1,2 g wurden in ein mit Thermoregulator versehenes Ölbad eingeführt und dieses langsam angewärmt. Nach etwa einer halben Stunde trat eine heftige Explosion ein, welche die Zerschmetterung des Apparates zur Folge hatte. Die Temperatur konnte noch nicht einmal auf 100° gestiegen sein; denn etwa eine halbe Minute vor Eintritt der Explosion wurden erst 92° abgelesen. In diesem Falle also war die Übereinstimmung mit dem Resultat der Abel-Probe eine nur zu deutliche. Für Producte, von denen nicht zum Voraus eine ziemlich gute Stabilität zu erwarten ist, dürfte daher die von Thomas vorgeschlagene Prüfung mit Rücksicht auf die Sicherheit des Experimentators nicht gerade empfehlenswerth sein.

Bei einem zweiten Versuche wurde das Product in der oben beschriebenen Weise einen Tag mit kaltem und drei Tage mit heissem Wasser behandelt und schliesslich noch drei Tage einem Strome fliessenden Wassers ausgesetzt; aber auch damit war kein genügend stabiles Product zu erhalten. Die Abel-Probe ergab 4—6 Minuten[32]).

Ein beständiges Rotirenlassen der Schiessbaumwolle während des Auswaschens in fliessendem Wasser vermochte ebenfalls die Resultate nicht wesentlich zu verbessern.

Es wurde nun bei einem weiteren Versuche das Nitrirungsproduct zunächst in gleicher Weise gewaschen wie in Versuch 2. Nach dieser siebentägigen Behandlung mit kaltem, heissem und fliessendem Wasser können jedenfalls nur noch minime Spuren von zurückgebliebener Säure vorhanden sein. Wenn die Stabilität nun wirklich allein von

[32]) Wenn keine besonderen Angaben darüber gemacht sind, wurde die Probe bei 66° ausgeführt.

der Entfernung dieser letzten Säurespuren abhängen würde, so müsste sie durch Neutralisation derselben bedeutend verbessert werden können. Als Grund für die schwierige Entfernung dieser letzten Säureantheile wird gewöhnlich angegeben, dass die Nitrirsäuren bis in das Innerste der Baumwollfasern und Zellen eindringen; wenn wir nun aber zuletzt mit einem ganz verdünnten Alkali behandeln, so ist nicht einzusehen, warum dasselbe nicht ebenso leicht in die Zellen eindringen könne, wie die um ein Bedeutendes dichteren Nitrirgemische. Nach der oben genannten siebentägigen Behandlung wurde daher das Product noch einen Tag mit heissem Wasser behandelt, und zwar unter Zusatz von 0,2 ccm $^1/_{10}$ N-Sodalösung. Das Wasser zeigte am Schlusse noch alkalische Reaction; es ist also mit Sicherheit anzunehmen, dass nunmehr keine Spur von Säure mehr vorhanden war; dennoch ergab die Abel-Probe nur acht Minuten, also immer noch eine ungenügende Stabilität. Eine weitere Verbesserung über diese Grenze hinaus dürfte also wohl auf andere Ursachen zurückzuführen sein. Es ist auch schon die Ansicht geäussert worden, dass eine dieser Ursachen in der Schiessbaumwolle enthaltene Fremdkörper seien. Diese könnten herrühren von der Einwirkung der Nitrirgemische auf in der angewandten Cellulose enthaltene Verunreinigungen, oder sie wären zurückzuführen auf secundäre Wirkungen der Säuregemische auf die Cellulose selbst. Lenk und Cross[33]) haben kürzlich darüber eine Untersuchung veröffentlicht. Es ist ihnen gelungen, durch Digeriren mit einem mit Wasser so weit verdünnten Aceton, dass das Gemisch auf Schiessbaumwolle selbst noch nicht lösend wirkte, aus dieser geringe Mengen einer fremden Substanz zu entfernen und dadurch die Stabilität bedeutend zu verbessern. Dieser die Stabilität vermindernde Körper ist noch nicht näher untersucht; er enthält 9—12 Proc. Stickstoff. Auf diese Weise sollen bedeutend bessere Resultate erhalten werden, als durch anhaltendes Kochen. Dazu ist zu bemerken, dass wir auch ohne jene Procedur einfach durch dreitägiges Kochen ebenfalls eine Stabilität von 50 Minuten und darüber erhielten. Das Maximum bei den Versuchen von Cross war 55 Minuten.

Will und Lenze[34]) haben zahlreiche Kohlehydrate, insbesondere verschiedene Zuckerarten, u. A. auch Abbauproducte der Cellulose durch Säuren, der Nitrirung unterworfen; diese zeigten im Allgemeinen geringe Stabilität und einige derselben, die in Wasser unlöslich waren, liessen sich durch kochendes Wasser zersetzen und auf diese Weise in Lösung bringen. Es ist wohl möglich, dass bei der Nitrirung der Cellulose geringe Mengen solcher Substanzen gebildet werden, und dass diese dann durch den Kochprocess entfernt werden. Thatsache ist, dass durch relativ kurzes Kochen die Stabilität bedeutend mehr verbessert wird als durch eine noch so lange Behandlung mit kaltem und heissem Wasser.

Bei allen weiteren Versuchen verfuhren wir nun wie folgt. Nach Entfernung der Hauptmenge der anhaftenden Nitrirsäure durch kaltes Wasser wurde die Schiessbaumwolle — entsprechend dem Holländerprocesse — mit einer Scheere aufs Feinste zerschnitten und sodann unter öfterer Erneuerung des Wassers ausgekocht. Auf diese Weise ist in 3—4 Tagen eine sehr gute Stabilität zu erreichen. Es ist, wie bereits bemerkt, unwahrscheinlich, dass dieses Resultat bloss auf Entfernung der letzten Säurespuren zurückzuführen sei. Ein ursprünglicher geringer Gehalt an Fett oder anderen Verunreinigungen, wie sie in den technisch verwendeten Ausgangsmaterialien vorkommen, kann hier ebenfalls nicht in Betracht fallen, da ja stets vollkommen entfettete „chemisch reine Verbandwatte“ zur Anwendung gelangte. Es wäre also nur noch eine secundäre Wirkung der Nitrirgemische auf die Cellulose selbst denkbar.

Über eine gewisse Grenze hinaus kann aber auch auf diese Weise die Stabilität nicht mehr getrieben werden. Ein absolut stabiles Product ist nicht zu erreichen, da eben die Schiessbaumwolle an und für sich ein unstabiler Körper ist.

Spica[35]) hat nachgewiesen, dass auch die sorgfältigst gereinigte Schiessbaumwolle beständig in einem minimen Grade der Zersetzung begriffen sei.

Man könnte also unterscheiden zwischen einer temporären Instabilität, verursacht durch Spuren zurückgebliebener Nitrirsäuren einentheils und Anwesenheit fremder Substanzen anderntheils, und einer permanenten Instabilität, die bedingt ist durch die labile Art des Nitrocellulosemolecüls.

Nunmehr konnte zum Vergleiche der verschiedenen Stabilitätsproben übergegangen werden, und zwar wurden an einem Producte bei den verschiedenen üblichen Testtemperaturen Bestimmungen ausgeführt.

---

[33]) Journal of the Society of Chem. Industry 1900, 642.

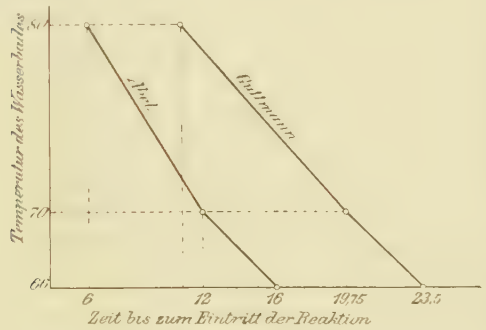
[34]) Berliner Berichte 1898, 68.

[35]) Moniteur scientifique 1900, 315.

Tab. XVIII.

Temperatur	Abel		Guttmann		Thomas
66°	17′	15′	24′	23′	3 und 2½ Tage
70°	13′	14′	19,5′	20′	
80°	6′	6′	10′	12′	

Es ergaben also die Proben nach Abel und Guttmann unter einander genügend übereinstimmende Resultate. Die zwei bei den verschiedenen Temperaturen angegebenen Werthe beziehen sich auf zwei zu verschiedenen Zeiten ausgeführte Versuche; gleichzeitig ausgeführte geben im Allgemeinen geringere Differenzen. Die beiden Methoden brauchen natürlich nicht dieselben Werthe zu liefern, da sie ja abhängen von der Empfindlichkeit der betreffenden Reactionen und in Folge dessen nicht absolute sind. Sie ergeben aber correspondirende Werthe, d. h. das Verhältniss zwischen Testtemperatur und Zeitdauer der Wärmeprobe ist bei beiden ungefähr dasselbe, was aus der graphischen Aufzeichnung leicht ersichtlich ist.



Schaulinie 3.

Für unsere Zwecke hätten wir also die Guttmann'sche Probe ebenso gut verwenden können wie die Abel'sche, wir blieben aber bei der letzteren, da der Endpunkt immerhin noch etwas leichter zu erkennen ist, als bei der Diphenylaminreaction. Der einzige Nachtheil der Jodkaliumprobe, die eventuelle Verdeckung der Reaction durch gewisse von den Fabrikanten bisweilen gebrauchte Beimengungen, fällt ja bei unseren Untersuchungen ausser Betracht.

Um nun also zu entscheiden, ob ein Gehalt der Nitrirgemische an Untersalpetersäure die Stabilität zu verringern vermöge, wurde wie folgt verfahren.

Es wurden jeweilen zwei Nitrirungen mit demselben Nitrirgemisch ausgeführt, die eine mit einem bestimmten Gehalte desselben an Untersalpetersäure, die andere ohne einen solchen. Die beiden Nitrirungen wurden gleichzeitig vorgenommen und die zwei zu vergleichenden Nitrirungsproducte erfuhren eine genau gleiche Behandlung in Bezug auf Auswaschen, Trocknen und Ausführung der Stabilitätsprobe. Die grosse Empfindlichkeit der letzteren und die zahlreichen Factoren, die dieselbe zu beeinflussen vermögen, haben diese Arbeitsweise nothwendig gemacht. Es war zuerst versucht worden, mit dem untersalpetersäurefreien Nitrirgemisch nur eine Nitrirung auszuführen. Die betreffende Schiessbaumwolle wurde in genau festgesetzter Weise behandelt und sodann die Stabilität ermitelt. Durch genau gleiche Behandlung der später nach einander mit wechselndem Gehalt an Untersalpetersäure hergestellten Producte glaubten wir vergleichbare Resultate erhalten zu können. Dies war aber nicht der Fall. Die so erhaltenen Resultate waren oft ganz widersprechend. Diese Versuche werden daher hier ganz übergangen und wir gehen zu jenen über, die nach dem oben erwähnten Verfahren zu gleicher Zeit und unter genau gleichen Umständen angestellt worden sind.

Versuch I. Es wurden gleichzeitig und unter genau gleichen Bedingungen zwei Nitrirungen vorgenommen, und zwar mit dem in der Technik üblichen Gemisch von drei Theilen conc. Schwefelsäure und einem Theil Salpetersäure 1,52; die eine Operation ohne Zusatz von Untersalpetersäure, die andere mit einem Zusatze von 4,93 Proc. N_2O_4, bestimmt durch Titration mit $^1/_2$ N-Kaliumpermanganat. Durch die Untersalpetersäure ist im letzteren Falle gemäss der Reaction:

$$N_2O_4 + H_2SO_4 = SO_5NH + HNO_3$$

in das eine Nitrirgemisch eine bestimmte Menge Salpetersäure hineingebracht worden. Eine genau gleich grosse Menge reiner Salpetersäure wurde daher auch zu dem ohne N_2O_4 angestellten Gemische hinzugefügt, um in beiden Versuchen möglichst gleiche Nitrirungsbedingungen herzustellen. Die Nitrirungsproducte erfuhren sodann eine genau gleiche Behandlung, und zwar wurden sie nach Abpressen der Säuren und wiederholtem Auswaschen mit kaltem Wasser mit einer Scheere aufs feinste zerschnitten und hierauf unter öfterer Erneuerung des Wassers in grossen Porzellanschalen vier Tage lang gekocht, dann zwischen Fliesspapier gut ausgepresst und behufs vollständigen Trocknens etwa 6 Tage lang in einen Vacuumexsiccator gestellt. Die Proben müssen nämlich bei Ausführung der Stabilitätsprobe möglichst trocken sein, da schon ein geringer Wassergehalt den Eintritt der Reaction auf längere Zeit verschieben kann. Um sich von der unveränderten Empfindlichkeit des Testpapieres zu überzeugen, wurde bei jeder Bestimmung noch eine Probe von bekannter Stabilität mitgeprüft. Das zu diesem Zwecke angewandte Material wurde in feuchtem Zu-

stande in einer geschlossenen Flasche aufbewahrt.

Zugleich mit der Stabilitätsprüfung wurde gewöhnlich auch die Explosionstemperatur des betreffenden Productes ermittelt und zwar durch Erhitzen von 0,01 g in einem in ein Ölbad gesteckten Gläschen. Die Explosionstemperatur ist abhängig von der Dauer des Erhitzens; sie steht zu derselben in umgekehrtem Verhältnisse. Bei Angabe der Explosionstemperatur sollte daher immer auch die Zeit des Erhitzens angeführt werden.

Nach Beendigung der Stabilitätsprobe wurden die Producte auf Uhrgläsern ausgebreitet und an freier Luft, aber vor Staub geschützt, liegen gelassen. Von Zeit zu Zeit wurden sie wiederum auf ihre Stabilität geprüft, einmal um ihr Verhalten bei längerem Lagern zu erfahren, dann aber auch um durch eine grössere Zahl von Bestimmungen die Resultate zuverlässig zu machen.

Von beiden Producten wurden gleichzeitig immer je zwei Proben von 1,2 g Gewicht geprüft. Alle vier Bestimmungen wurden gleichzeitig und in demselben Apparate ausgeführt.

werden muss. Die Explosion dieses Productes trat allerdings durchwegs 1—2 Secunden früher ein, und die Temperatur war $^1/_2$—1^0 tiefer als bei der mit untersalpersäurefreiem Nitrirgemisch dargestellten Schiessbaumwolle. Dieser Unterschied ist aber doch zu gering, als dass man ihn für irgend wesentlich halten könnte. Die Explosionspunkte je eines der Producte a und b wurden in demselben Ölbade gleichzeitig bestimmt, die Art und Schnelligkeit des Erhitzens war also bei beiden dieselbe, und demnach können die Resultate direct mit einander verglichen werden. Die beiden Explosionen traten immer rasch hintereinander auf, oft in kaum messbarem Zeitunterschiede. Dass dabei nicht etwa eine Beeinflussung des später explodirenden durch die Erschütterung bei der Explosion des andern Productes im Spiele ist, geht aus der Thatsache hervor, dass zwei Proben von Schiessbaumwolle (a und c), die bei getrennter Bestimmung des Explosionspunktes einen grösseren Unterschied aufwiesen, auch bei gleichzeitiger dieselben Resultate ergaben. Es ist übrigens auffallend, dass der Explosionspunkt von c etwa 10^0 höher liegt als jener der

Tab. XIX. (Abel-Test.)

Tag des Versuches	ohne Untersalpetersäure		mit Untersalpetersäure		Probe zur Controle des Testpapieres
	a_1	a_2	b_1	b_2	c
5. XII. 1899	25′ E.P. = 188,5° t = 5′ 11″	27′	37′ E.P. = 188° t = 5′ 10″	36′	14′ E.P. = 195° t = 6′
12. I. 1900	44′	45′ E.P. = 187° t = 5′ 35″	52′	50′ E.P. = 186° t = 5′ 33″	13′ E.P. = 201° t = 4′ 30″
6. III. 1900	55′ E.P. = 187° t = 5′ 30″	54′	64′ E.P. = 186,5° t = 5′ 29″	64′	15′ E.P. = 196° t = 6′

Die erste der oben gegebenen Zahlen bedeutet die beim Abel-Test bis zum Eintreten der Reaction verlaufenden Minuten (′).

E.P. = Explosionspunkt (-temperatur). t = Dauer des Erhitzens bis zum Eintreten der Explosion. Temperatur des Wasserbades = 80°.

Tab. XX.

Thomas-Probe	Zahl der Tage
a_1	$2^1/_2$
b_1	3
c	2

Es konnte also in diesem Versuche eine Verminderung der Stabilität durch die Gegenwart von Untersalpetersäure bei der Nitrirung nicht constatirt werden. Die mit dem untersalpetersäurehaltigen Nitrirgemisch dargestellte Schiessbaumwolle zeigte sogar durchgängig günstigere Stabilitätsresultate, was allerdings nicht als Wirkung der Untersalpetersäure hingestellt werden soll, sondern zunächst nur als Thatsache erwähnt

Producte a und b, obwohl sich diese bei der Stabilitätsprobe bedeutend günstiger verhielten. Daraus geht hervor, dass der Beginn der Zersetzung (Stabilitätsprobe) und der Eintritt einer plötzlichen vollständigen Zersetzung (Explosionspunkt) nicht in einem einfachen Verhältniss zu einander stehen.

Die Resultate der Thomas'schen Probe sind analog jenen des Abel-Testes; auch bei dieser ergiebt das bei Gegenwart von Untersalpetersäure hergestellte Product sogar das günstigere Resultat.

Es ist bemerkenswerth, dass bei Wiederholung der Stabilitätsproben mit demselben Material die Zeitdauer bis zum Eintritt der Reaction immer grösser wird. Man würde

zunächst erwarten, dass durch die öftere Erwärmung auf 80° die Stabilität eher vermindert werden müsste. Das umgekehrte Resultat ist wohl darauf zurückzuführen, dass bei jeder Testprobe der Stickstoffgehalt um ein wenig abnimmt, und in Folge dessen auch die Explosivität des betreffenden Productes geringer wird.

Versuch II. Es wurden wiederum zwei Nitrirungen unter gleichen Bedingungen ausgeführt. Das eine Nitrirgemisch war frei von Untersalpetersäure das andere enthielt davon 9,28 Proc. Die Behandlung der Nitrirungsproducte war dieselbe wie im vorigen Versuche, nur mit dem Unterschiede, dass bei Erneuerung des Kochwassers der Faserbrei durch ein Filter gegossen wurde, da hier auch die Ausbeute bestimmt werden sollte. Bei Versuch I wurde dies unterlassen; dort wurde das Material einfach auf eine fein gelochte Nutsche gegossen; auch nach beendetem Kochen war es noch vollständig weiss. Bei diesem Versuche dagegen färbten sich die Producte allmählich etwas bräunlich und bei jedem Auswaschen auf der Nutsche bei Erneuerung des Kochwassers sammelte sich unten am Filter eine geringe Menge braun gefärbter Substanz an. Bei Ausführung der Stabilitätsprobe waren bereits nach drei Minuten sämmtliche Testpapiere tief gefärbt. Dieses schlechte Resultat konnte nur auf die Anwesenheit jener braunen Substanz zurückgeführ werden, was sich denn auch bestätigte. Die beiden Producte wurden noch einige Male mit Wasser gekocht, bei Erneuerung desselben aber auf eine Nutsche ohne Filter gebracht. Beim Nachwaschen liess sich auf diesem Wege die braune Substanz entfernen; sie setzte sich am Boden der Waschwässer ab. Ihre Menge war so gering, dass eine Untersuchung unmöglich war, zudem war sie noch vermengt mit weissen Fäserchen von Schiessbaumwolle. Es konnte nur constatirt werden, dass sich diese Substanz bei 198° unter Verkohlung zersetzte, ohne zu verpuffen, auch erwies sie sich unlöslich in verdünntem Aceton, ist also nicht identisch mit dem Producte, das nach Lenk und Cross die Instabilität der Schiessbaumwolle verursacht. Jedenfalls ist die Bildung dieser Substanz nicht mit der Untersalpetersäure in Zusammenhang zu bringen, da sie sich ja bei beiden Producten vorfand.

Das Material war nun also wieder vollständig weiss und zeigte eine genügende Stabilität. Um über die Zuverlässigkeit der Testproben einen bessern Aufschluss zu gewinnen, wurden zwei Versuchsserien mit je zwei mal zwei Proben durchgeführt, und zwar wiederum in derselben Weise wie in Versuch I.

Tab. XXI.

I. Versuchsserie.

Tag des Versuches	ohne Untersalpetersäure		mit Untersalpetersäure		Probe zur Controle des Testpapieres
	a_1	a_2	b_1	b_2	c
7. I.	15′ E.P. = 186,5° t = 4′ 1″	14′	17′ E.P. = 186° t = 4′	18′	15′ E.P. = 199° t = 5′ 40″
26. I.	37′	40′ E.P. = 186° t = 4′ 42″	41′	47′ E.P. = 185,5° t = 4′ 40″	15′
3. III.	48′ E.P. = 190° t = 3′ 36″	47′	45′ E.P. = 188° t = 3′ 34″	51′	14′

Temperatur des Wasserbades = 80°.

Tab. XXII.

II. Versuchsserie.

Tag des Versuches	ohne Untersalpetersäure		mit Untersalpetersäure		Probe zur Controle des Testpapieres
	a_1	a_2	b_1	b_2	c
5. I.	15′ E.P. = 186,5° t = 4′ 26″	13′	15′ E.P. = 186° t = 4′ 25″	12′	16′ E.P. = 201° t = 4′ 20″
3. II.	36′	34′ E.P. = 186,5° t = 5′ 2″	34′	35′ E.P. = 185,5° t = 5′	15′
13. III.	47′ E.P. = 191° t = 3′ 5″	49′	51′ E.P. = 190,5° t = 3′ 4″	56′	15′

Aus diesen beiden Versuchsreihen kann also ebenfalls eine Verminderung der Stabilität der Schiessbaumwolle durch Untersalpetersäure nicht constatirt werden. Beide Producte ergeben bei den Stabilitätsproben übereinstimmende Resultate. Der Explosionspunkt liegt wie bei Versuch I, bei der mit dem untersalpetersäurehaltigen Nitrirgemisch dargestellten Schiessbaumwolle um 0,5—1° tiefer; diese minime Differenz lässt aber keine sichere Schlussfolgerung zu, ebenso wenig wie der Umstand, dass dieses Product sich auf der anderen Seite bei der Stabilitätsprobe im Allgemeinen etwas günstiger verhält, als das mit dem untersalpetersäurefreien Nitrirgemisch erhaltene.

Die beiden Versuchsserien geben übereinstimmende Resultate, ein Beweis dafür, dass bei genau gleichartiger Ausführung der Testproben vergleichbare Werthe erhalten werden können.

In Bezug auf den Stickstoffgehalt war ein nennenswerther Unterschied nicht zu constatiren. Die Bestimmungen wurden nach vollendetem Kochen ausgeführt. Product a ergab einen Stickstoffgehalt von 208,0 ccm NO, b einen solchen von 208,8 ccm. Mit dem angewandten Nitrirgemisch von 3 Th. conc. Schwefelsäure und 1 Th. conc. Salpetersäure erhält man aber sonst 213—214 ccm NO. Es muss also durch das anhaltende Kochen der Stickstoffgehalt zurückgegangen sein. Nach Guttmann[36]) tritt dies auch bei der Fabrikation der Schiessbaumwolle ein, bei einem von Bruley[37]) angegebenen Versuche dagegen hat selbst nach 260stündigem Kochen der Stickstoffgehalt nur um etwa 1 ccm abgenommen. Da in unserm Falle das Material aufs Feinste zerschnitten worden war, so sind möglicherweise einzelne Fäserchen durch das Kochen an den obern Rand der Wandung geschleudert und daselbst etwas überhitzt worden. Auf dieselbe Ursache ist vielleicht auch die Bildung der früher erwähnten braunen, die Stabilität vermindernden Substanz zurückzuführen.

Die Bestimmung der Ausbeute wurde aus den bereits erwähnten Gründen unterlassen, insbesondere da Lunge und Weintraub schon nachgewiesen haben, dass diese selbst durch einen ganz excessiven Gehalt an Untersalpetersäure, wie er in der Praxis nie vorkommen wird, nicht vermindert wird.

Da die auf ihre Stabilität unterlassen Producte in Bezug auf den Stickstoffgehalt den an eine gute Schiessbaumwolle gestellten Anforderungen nicht mehr entsprachen, so wurde, um einem dahinzielenden Einwurfe zu begegnen, noch ein weiterer Versuch (III) ausgeführt. Dabei wurde die Stabilität schon nach kurzem Kochen ermittelt, bei dem der Stickstoffgehalt noch unverändert geblieben war.

III. Versuch. Die zwei Nitrirungen wurden wiederum in derselben Weise ausgeführt wie in den vorhergehenden Versuchen. Das eine Nitrirgemisch enthielt 6,16 Proc. Untersalpetersäure, das andere nichts davon.

Nach eintägigem Waschen mit kaltem Wasser und vierstündigem Kochen wurde die Stabilität und der Stickstoffgehalt bestimmt. Der letztere war = 213,20 und 212,86 ccm NO, entspricht also dem bei guter Fabrikation der Schiessbaumwolle erzielten.

Tab. XXIII.

Tag des Versuches	ohne Untersalpetersäure		mit Untersalpetersäure	
21. VI.	3′	3′ 20″	3′	3′ 40″
4. VII.	4′	4′ 15″	4′	4′ 10″
	E.P. = 166° t = 3′ 52″		E.P. = 164° t = 3′ 50″	

Also auch hier wieder dasselbe Ergebniss wie bei den vorhergehenden Versuchen, dass nämlich ein Gehalt der Nitrirgemische an Untersalpetersäure die Stabilität der Schiessbaumwolle nicht zu beeinträchtigen vermag. Nach Payen soll das so hergestellte Product auch andere Löslichkeiten aufweisen, als das mit reinen Nitrirgemischen erhaltene, sowohl gegenüber Ätheralkohol als Essigäther, aber in unserem Falle war dies ebenfalls nicht zu constatiren, und die von 1847 datirenden Versuche Payen's dürfen also wohl jetzt in keiner Weise mehr als maassgebend angesehen werden.

Bis zu dem Untersalpetersäuregehalt der Salpetersäure von 9,28 Proc., der bei unsern Versuchen im Maximum vorkam, der aber den in der Industrie irgend jemals vorkommenden weit übersteigt, ist also irgend eine Wirkung der Untersalpetersäure nicht zu beobachten. Allerdings muss man dabei immer bedenken, dass die Untersalpetersäure durch die concentrirte Schwefelsäure (sowohl im Laboratorium wie in der Fabrik!) fast ganz in Nitrosylschwefelsäure und Salpetersäure übergeht, worüber ja die Untersuchung von Lunge und Weintraub (Zeitschr. f. angew. Ch. 1899 S. 393 und 417) genauen Aufschluss giebt. Freie Untersalpetersäure, bei Abwesenheit von Salpetersäure und Schwefelsäure, vermag dagegen, wie wir aus einem weiteren Versuche ersehen, mit Cellulose leicht zu reagiren. Etwa 8 g Baumwolle wurden zusammen mit 100 ccm Untersalpetersäure drei Tage im Eiskasten stehen

[36]) Guttmann, Schiess- u. Sprengmittel, S. 86.
[37]) Mémorial des poudres et salpêtres, Tome VIII, 131.

gelassen. Die Structur bleibt dabei in der Hauptsache erhalten, nur zeigen sich die Zellen stark erweitert. Die Masse fühlt sich klebrig an und lässt sich durch kochendes Wasser zum grössten Theil in Lösung bringen. Sie reducirt beim Kochen Fehling'sche Lösung und giebt mit Phenylhydrazin, sowie mit Blei-, Silber- und Baryumsalzen Fällungen. Die Phenylhydrazinverbindung ist unlöslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln.

Durch Vorstehendes glauben wir endgiltig nachgewiesen zu haben, dass für die Fabrikation der Schiessbaumwolle ein Gehalt der Salpetersäure an Untersalpetersäure bis zu weiten Grenzen ohne jede Bedeutung ist. Es sei übrigens nochmals bemerkt, dass unsere Versuche mit reiner, entfetteter Baumwolle ausgeführt wurden. Das hierbei erhaltene Resultat kann natürlich nicht ohne Weiteres auf die Fabrikation des Nitroglycerins übertragen werden. Bei der grossen technischen Wichtigkeit dieser Frage wäre eine Entscheidung auch für diesen Fall wünschenswerth gewesen. Die im Vergleich mit Schiessbaumwolle bedeutend schwierigere und gefährlichere Manipulation zwang uns leider, im Hinblick auf die damit verknüpfte grosse Verantwortlichkeit, diese Untersuchung in einem Unterrichtslaboratorium zu unterlassen.

H. Einfluss der Nitrirung bei höherem Wassergehalt auf die Stabilität der Schiessbaumwolle.

Bei Anlass der Untersuchung, welchen Einfluss ein verschiedener Gehalt der Nitrirsäuren auf die Stabilität des Productes ausübt, ist bei längerem Kochen des Productes mit Wasser eine Abnahme im Stickstoffgehalte constatirt worden. Um das hier angegebene Verfahren zur Darstellung von Schiessbaumwolle mit solchen Nitrirgemischen, die 8 bis 11 Proc. Wasser enthalten, auf seine praktische Verwendbarkeit hin zu prüfen, musste noch ermittelt werden, ob diese Producte dem kochenden Wasser gegenüber sich nicht etwa doch weniger widerstandsfähig verhalten, als die mit den ganz concentrirten Säuregemischen dargestellten. Es ist dies ja zwar von vornherein nicht wahrscheinlich; in Anbetracht der praktischen Bedeutung dieser Frage war aber eine sichere Feststellung dieses Verhaltens erwünscht. Zu diesem Zwecke wurden nun nebeneinander zwei Nitrirungen ausgeführt: die eine A mit dem üblichen Säuregemisch aus 3 Th. conc. Schwefelsäure und 1 Th. rauchender Salpetersäure d. h. also H_2SO_4 69,14, HNO_3 23,91, H_2O 6,07, N_2O_4 0,88, die andere B mit einem solchen von folgender Zusammensetzung: H_2SO_4 63,64 Proc., HNO_3 25,54 Proc., H_2O 10,82 Proc.

Die erhaltenen Nitrirungsproducte wollen wir ebenfalls kurzweg A und B nennen. Die beiden Proben wurden nun in gleicher Weise verschiedenen Behandlungen mit heissem, resp. heissem und kochendem Wasser ausgesetzt und der Einfluss dieser Behandlung auf den Stickstoffgehalt ermittelt. Folgende Tabelle giebt die erhaltenen Resultate.

Tab. XXIV.

Behandlung der Nitrirungsproducte	Stickstoffgehalt A	Stickstoffgehalt B
½ Tag mit kaltem, dann 1 Tag mit heissem Wasser gewaschen.	214,46 ccm NO 13,45 Proc. N E. P. = 161° t = 3′ 9″	217,58 ccm NO 13,64 Proc. N E. P. = 158° t = 3′ 5″
½ Tag mit kaltem, dann 3 Tage mit heissem Wasser gewaschen.	215,03 ccm NO 13,48 Proc. N E. P. = 170° t = 4′ 40″	215,16 ccm NO 13,49 Proc. N E. P. = 163° t = 4′ 30″
½ Tag mit kaltem, dann 1½ Tag mit heissem Wasser behandelt und schliesslich noch 2 Stund. gekocht. Das Kochwasser zeigt keine saure Reaction.	214,78 ccm NO 13,47 Proc. N	215,33 ccm NO 13,50 Proc. N
dto. noch weitere 5 Stunden gekocht.	213,00 ccm NO 13,36 Proc. N	214,56 ccm NO 13,45 Proc. N

Product B verhält sich also beim Behandeln mit heissem und kochendem Wasser gleich wie A; der Stickstoff nimmt um ein weniges ab, bleibt aber immer wenig über A. Die Nitrirung mit den von uns verwendeten wasserhaltigeren Säuregemischen liefert demnach ein ganz ebenso stabiles Product wie diejenige mit den sonst üblichen concentrirteren Säuregemischen. Auf die Frage eines möglicherweise vorhandenen Unterschiedes beider Producte in ballistischer Beziehung konnten wir begreiflicher Weise nicht eingehen.

I. Verhalten verschiedener Baumwollsorten bei der Nitrirung, speciell im Hinblick auf die Darstellung von Collodionwolle.

Nach F. Nettlefold[38]) zeigen Holzcellulose und Baumwolle bei der Nitrirung ein verschiedenes Verhalten. Mit demselben Säuregemisch erhielt er aus der ersteren ein Product mit 11,2 Proc. Stickstoff und 41,6 Proc. löslichen Bestandtheilen, aus der letzteren dagegen die höchste Nitrirungsstufe und eine Löslichkeit von nur 8 Proc. In der Praxis

[38]) Chemical News LV, 306.

wird wohl Holzcellulose nicht häufig zur Darstellung von Collodionwolle verwendet, aber es wäre doch möglich, dass auch die bei verschiedenen Baumwollsorten vorhandenen Verschiedenheiten in dem Gehalte an Lignin, sowie auch morphologische Verschiedenheiten eine gewisse Rolle spielen könnten.

Man ist auch in der Praxis mancherorts wirklich der Ansicht, dass verschiedene Baumwollsorten unter sich ebenfalls ein ungleiches Verhalten zeigen und führt darauf wohl die Erscheinung zurück, dass angeblich mit denselben Säuregemischen einmal lösliche, dann wieder nur schwierig lösliche Producte erhalten werden.

Bei dem complicirten Bau des Cellulosemolekels und den zahlreichen möglichen Isomerieverhältnissen einerseits, sowie der sehr abweichenden morphologischen Structur der Fasern verschiedener Baumwollsorten anderseits muss die Richtigkeit dieser Annahme a priori als möglich zugegeben werden.

Es wurden nun mit einigen Baumwollsorten verschiedener Provenienz und sehr verschiedenen Eigenschaften für Spinnereizwecke, die wir der Güte des Herrn E. Zollinger-Jenny in Zürich verdanken, Versuche angestellt. Das Nitrirgemisch hatte stets die Zusammensetzung: 63,84 Proc. H_2SO_4, 16,96 Proc. HNO_3, 19,20 Proc. H_2O; auch die übrigen Versuchsbedingungen waren natürlich bei sämmtlichen Nitrirungen genau dieselben.

Tab. XXV.

Versuch	Bezeichnung	ccm NO pro 1 g	Proc. N	Löslichkeit	Ausbeute
1	Chemisch reine Verbandwatte	187,58	11,76	vollständig löslich	159
2	Amerik. Baumwolle (middling fair)	184,40	11,56		157
3	Amerik. Baumwolle (Florida)	186,21	11,67		153
4	Egypt. Baumwolle, weisse Qualität (Abassi)	186,39	11,69		155
5	Egypt. Baumwolle, natürliche gelbe Qualität	185,16	11,61		154

Bei diesen fünf verschiedenen Sorten ist also ein wesentlicher Unterschied nicht zu constatiren. Sämmtliche Nitrirungsproducte zeigen eine vollständige Löslichkeit. Die Producte aus den vier Handelssorten differiren im Stickstoffgehalt unter sich um höchstens 0,13 Proc. N, der chemisch reinen Verbandwatte gegenüber im Maximum um 0,20 Proc. Diese Differenz ist wohl hauptsächlich auf die verschiedene Reinheit der Proben zurückzuführen; der Aschengehalt betrug denn auch bei der Verbandwatte nur 0,05 Proc., bei den Handelssorten dagegen durchschnittlich 0,5 Proc.

Wir glauben demnach nicht, dass jene unerwünschten Abweichungen und Resultate bei der Nitrirung von Baumwolle durch die Verwendung verschiedenen Ausgangsmaterials zu erklären seien, sondern möchten sie vielmehr auf ungleiche Nitrirungsbedingungen zurückführen, hauptsächlich auf bisher für unwesentlich gehaltene und übersehene geringe Differenzen im Wassergehalte. Derartige im Verlaufe dieser Arbeit vorgekommene Fälle waren wenigstens bestimmt auf diese Weise zu erklären, und auch bei der Fabrikation im Grossen dürfte hierauf das grösste Gewicht zu legen sein.

K. Untersuchung käuflicher Sorten von Collodionwolle („löslicher" Nitrocellulose) für Sprenggelatine und Kunstseide.

Unter „Collodionwolle" oder „löslicher Nitrocellulolose" versteht man bekanntlich Producte, welche für ganz verschiedene Zwecke gebraucht werden. Bei den einen kommt es in erster Linie auf die vollkommene, klare Löslichkeit in Ätheralkohol an; hierher gehört das für chirurgische und photographische Zwecke und vor Allem auch für die Chardonnet'sche Kunstseide zu verwendende Product. Bei den anderen dagegen handelt es sich darum, ob sie mit Nitroglycerin (im Verhältniss von 5 bis 7 Proc. der Nitrocellulose auf 95 bis 93 Proc. Nitroglycerin) eine gute „Sprenggelatine" geben, die ja die Grundlage einiger der wichtigsten Explosivstoffe ist. Die für beide Zwecke am besten dienenden Producte sind jedenfalls von einander verschieden. Sicheres ist bisher über die für jeden Fall zu verlangenden Eigenschaften und die zu deren Erreichung dienenden Mittel nicht in die Öffentlichkeit gekommen; doch scheint für den ersten Zweck (Collodion) ein geringerer Stickstoffgehalt als für den zweiten (Sprenggelatine) erforderlich und zweckmässig zu sein.

Wir haben früher gezeigt, dass man durch Einhalten bestimmter Bedingungen in Ätheralkohol vollkommen lösliche Producte mit einem Stickstoffgehalt bis zu 13 Proc. N erhalten kann, der jedenfalls höher als der selbst für Sprenggelatine erforderliche ist. Was die „Löslichkeit" als solche betrifft, so wird ja das Verhältniss einer Nitrocellulose zu Ätheralkohol nicht identisch mit dem zu Nitroglycerin als Lösungsmittel sein, doch dürfte zwischen beiden Fällen ein weitgehender Parallelismus bestehen.

Um auch zu dieser Frage einen Beitrag zu liefern, haben wir Proben der für beide genannte Zwecke im Handel vorkommenden Collodionwollen untersucht, nämlich (A) einer solchen, die für Sprenggelatine dient (uns von der Société suisse des Explosifs in Brig am Simplon überlassen, aus einer belgischen Fabrik stammend) und (B) einer in Spreitenbach bei Zürich für Kunstseide fabrizirten.

Die Probe A (Brig) ergab pro 1 g 196,70 ccm NO = 12,33 Proc. N; Löslichkeit in Äther-alkohol 95,49 Proc.; Explosionspunkt 198,5° nach Erwärmung während 4′ 46″.

Probe B (Spreitenbach) ergab einen Explosionspunkt von 197° bei einer Erhitzungsdauer von 4′ 45″; also ganz unwesentlich von der Probe A verschieden. Dies ist weniger bedeutsam, als dass auch eine für militärische Zwecke bestimmte Probe von eigentlicher, höchst nitrirter Schiessbaumwolle aus der eidgen. Munitionsfabrik in Thun, wie sich aus folgenden Zahlen ergiebt, in Bezug auf die Explosivität fast identisch mit der weniger hoch nitrirten Collodionwolle ist. (Die Versuche wurden gleichzeitig in demselben Apparate, also unter identischen Bedingungen angestellt.)

Collodionwolle A (Brig)	Schiessbaumwolle C (Thun)
E. P. = 197°	E. P. = 195°
t = 4′ 8″	t = 4′ 4″
N = 12,33 Proc.	N = 13,25 Proc.

Auch bei andern von uns angestellten Proben zeigten durchwegs die Collodionwollen einen etwas höheren Explosionspunkt als gut ausgewaschene Schiessbaumwolle. Schlecht ausgewaschene Producte geben natürlich viel zu niedrige Explosionstemperaturen.

Mit den Stabilitätsproben war in diesem Falle wenig anzufangen, wie Folgendes zeigt.

Bezeichnung	Eintritt der Reaktion bei der Abel-Probe in Minuten	
C Schiessbaumwolle Thun	15′	17′
A Collodionwolle Brig	Nach 2 Stunden in beiden Röhrchen noch keine Färbung	
B Collodionwolle Spreitenbach	20′	24′

Temperatur des Wasserbades = 80°.

Die Collodionwolle von Brig gab auch nach stundenlanger Erwärmung auf 80° keine Reaction; sie scheint eine die Testprobe verdeckende Beimengung zu enthalten.

L. Über das Verhalten der Nitrocellulosen im polarisirten Lichte.

Durch die Nitrirung wird das Verhalten der Baumwollfaser im polarisirten Lichte verändert. Das charakteristische Irisiren derselben mit vorwiegend gelb- und braungelbem Aufleuchten geht verloren. Die nitrirte Faser zeigt nur noch schwache Doppelbrechung, die hoch nitrirten leuchten blau auf, während bei den übrigen eine ausgesprochene Farbe nicht zu beobachten war. Dies giebt uns ein vorzügliches Mittel zur qualitativen Prüfung auf unangegriffene Cellulose und zur Verfolgung des Nitrirungsvorganges an die Hand.

Es ist schon von anderer Seite versucht worden, die verschiedenen Nitrirungsstufen nach ihrem Verhalten im polarisirten Lichte zu unterscheiden. Nach Morton-Liebschütz[39]) wäre die Hexanitrocellulose (C_{12} . . .) am grösseren Glanz der Fasern und ihrer schiefergrauen Farbe zu erkennen, die Pentanitrocellulose an der blauen und die Tetranitrocellulose an der gelben Farbe.

In Bezug auf Hexa- und Pentanitrocellulose verweisen wir auf die von Lunge und Weintraub[40]) gemachten Beobachtungen, da sie mit den unsrigen übereinstimmen und fügen nur noch Folgendes hinzu. Bei den zahlreichen zwischen Penta- und Hexanitrocellulose (C_{12} . . . .) liegenden Producten, die in dieser Hinsicht untersucht wurden, zeigte sich allerdings im polarisirten Lichte ein Gemisch von grauen und blau aufleuchtenden Fasern. Blau waren insbesondere solche in einer ganz bestimmten Lage und jene in senkrechter oder wenig davon abweichender Richtung zu derselben; bei der Drehung des Objecttisches kamen ehemals graue Fasern zum blauen Aufleuchten, und solche, die vorher blau waren, wurden nun grau. Die graue Farbe kann daher nicht (wie Morton-Liebschütz glaubt) als Charakteristicum eines bestimmten Nitrirungsgrades angesehen werden.

Den von Chardonnet[41]) angegebenen violetten Übergangston zwischen den hoch nitrirten Cellulosen und der Gruppe der Collodionwollen konnten wir nicht beobachten. Von etwa 198 ccm NO an abwärts zeigten die meisten Producte einen grauen Glanz, der bei Abblendung des Oberlichtes in einen matten gelblichen Ton übergeht, in manchen Fällen auch unverändert bleibt. Nach Chardonnet geht bei dem Stickstoffgehalt von 160—180 ccm die Farbe der Fasern von Strohgelb in Orange über. Unsere Producte zwischen 170 und 180 ccm NO zeigten das bereits genannte Verhalten (bei Oberlicht silbergrau glänzend, bei Abblendung desselben z. Th. ein matt gelblicher Ton); von denen unter 160 ccm kann nichts Sicheres

[39]) Moniteur scientifique 1891, 119.
[40]) Zeitschrift für angew. Chemie 1899, S. 471.
[41]) Zeitschrift für angew. Chemie 1899, S. 31.

gesagt werden; bei diesen war die Structur mehr oder weniger zerstört. Da aber das Verhalten im polarisirten Lichte nicht nur von der chemischen Zusammensetzung abhängt, sondern auch eine Function der physikalischen Beschaffenheit ist, so war eben in diesen Fällen eine entscheidende Beobachtung unmöglich.

Die Beobachtung mit dem Polarisations-Mikroskop gestattet also, bei noch erhaltener Structur der Faser (d. h. beim Nitriren mit concentrirteren Säuregemischen) die unveränderte Cellulose durch das Irisiren, und die hoch nitrirten Producte (von Dekanitrocellulose an) durch das blaue Aufleuchten zu unterscheiden; fernere Unterscheidungen sind jedoch nicht möglich, und bei etwas verdünnteren Säuregemischen (wie sie zu Collodionwollen führen), wobei die Structur verloren gehen kann, wird in diesem Falle sowohl die Erkennung der unveränderten Cellulose, wie auch die der verschiedenen Nitrirungsstufen nicht erreicht.

M. Färbungen der Nitrocellulosen mit Jod.

Das verschiedene Verhalten gegenüber Jod und Schwefelsäure giebt bekanntlich ein einfaches Mittel an die Hand, um Cellulose neben Nitrocellulose zu erkennen. Cellulose färbt sich tief blau, während Nitrocellulose die braune Färbung der Jodlösung zeigt; nach Auswaschen der letzteren werden die Nitrirungsproducte wieder rein weiss. Anders dagegen verhalten sie sich gegenüber Jodlösung allein, ohne vorherige Behandlung mit Schwefelsäure. Nur bei den eigentlichen Schiessbaumwollen war eine bleibende Färbung nicht zu beobachten; dagegen stellte sich heraus, dass bei den niedriger nitrirten Cellulosen auch nach dem Auswaschen eine Braunfärbung blieb, und zwar nahm diese mit abnehmendem Nitrirungsgrade zu[42]). Immerhin ist diese Verschiedenheit der Färbung nicht so ausgeprägt, dass man darauf eine genaue Bestimmung des Nitrirungsgrades begründen könnte. Die verschiedenen Färbungen sind wohl nicht ein absolutes Charakteristicum für eine bestimmte Nitrirungsstufe, sondern sie stehen wahrscheinlich im Zusammenhang mit den secundären Einwirkungen der verdünnten Säuregemische auf das Cellulosemolekel, nämlich mit der Bildung von Oxycellulose. Diese nimmt, wie früher nachgewiesen worden ist, ebenfalls mit zunehmender Verdünnung der Säuregemische zu. Oxycellulose selbst allerdings giebt mit Jod nicht eine rein braune, sondern dunkel grün-braune Färbung. Da mit der Bezeichnung: Oxycellulose schon sehr verschiedene Körper belegt worden sind, so muss darauf aufmerksam gemacht werden, dass hier die durch Einwirkung verdünnter Säuregemische (die eine nitrirende Wirkung nicht mehr ausüben) auf Cellulose erhaltenen Producte gemeint sind. Diese sind je nach der Dauer der Einwirkung oder der dabei eingehaltenen Temperatur ganz oder theilweise löslich in verdünnten Alkalien. Die mittels Schwefelsäure aus einer solchen Lösung erhaltene Fällung giebt, wie bereits bemerkt, mit Jod eine dunkel grünbraune Färbung. Die Braunfärbung der niedrigeren Nitrirungsstufen dürfte damit in Zusammenhang stehen.

Zürich, Technisch-chemisches Laboratorium des Polytechnikums.

---

[42]) Es bezieht sich dies auf eine Lösung von Jod in Jodkalium; eine Chlorzinkjodlösung gab nicht so deutliche und regelmässige Erscheinungen.

Buchdruckerei von Gustav Schade (Otto Francke) in Berlin N.